

М.И. Бармин, В.В. Мельников

***НОВЫЕ АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ
И ТЕТРАЗОЛИЛ АЛКАНЫ***

Санкт-Петербург

2002

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИИ И ДИЗАЙНА

М.И. Бармин
В.В. Мельников

НОВЫЕ АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ
И ТЕТРАЗОЛИЛ АЛКАНЫ

Санкт-Петербург
2002

УДК
ББК
Монография

Бармин М.И., Мельников В.В. Новые amino-1,2,4-триазолил и тетразолил алканы/ Монография. – СПб: СПГУТД. – 2002. – 240 с.

Монография посвящена синтезу, исследованию строения, свойств и применению бис(amino-1,2,4-триазолил и тетразолил)алканов и их производных.

В основу синтеза бис(5-аминотетразолил)алканов и эфиров, интерпретации схемы получения олигомеров амидного строения (олигоамидов) аминоказолов, дентатности бис-3,3'-(5-amino-1,2,4-триазолил)алканов – лигандов координационных соединений положена концепция amino-иминной таутомерии в растворе: amino-иминное равновесие сдвигается в сторону иминоформы тем более, чем выше полярность растворителя.

Бис(aminoазолил)алканы и соли аминоказолов синтезированы с целью усиления фунгицидной и каталитической активности исходных аминоказолов.

Монография предназначена химикам-технологам, синтетикам, спектроскопистам, студентам, аспирантам и преподавателям учебных заведений химического профиля и сотрудникам научно-исследовательских институтов.

Рецензенты: Заслуженный деятель науки РФ СПбПУ им. Герцена профессор кафедры органической химии доктор химических наук К.В. Алтухов; профессор доктор химических наук СПбУ Н.В. Воробьев-Десятовский; заведующий кафедрой синтетического каучука и элементоорганических соединений профессор доктор химических наук СПбТИ (ТУ) Н.В. Сиротинкин.

© СПГУТД, 2002

© Бармин М.И., Мельников В.В., 2002

СОДЕРЖАНИЕ

	с.
СОДЕРЖАНИЕ	3
СПИСОК АББРЕВИАТУР	8
ВВЕДЕНИЕ	10
1. АМИНО-ИМИННОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ С-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ, 5-АМИНО-1(Н)-1,2,3,4- ТЕТРАЗОЛА И БИС(АМИНОАЗОЛИЛ)АЛКАНОВ	14
1.1. Амино-1,2,4-триазолы	14
1.2. 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразол	16
1.3. Бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканы	22
1.4. Бис(аминоазолил)алканы	22
1.5. Исследования таутомерии аминоказолов методами квантовой химии	23
1.6. Исследование аминок-иминной таутомерии, строе- ния и физико-химических свойств 5-амино, 3,5-диамино- 1,2,4-триазола и 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола методами квантовой химии	27
1.7. Геометрические параметры аминок-1,2,4-триазолов, 1- (Н)-5-аминотетразола и бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолил)мета- на	28
2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АМИНОАЗОЛОВ	39
2.1. Кинетика взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном в водном диметилформа- миде	39
2.1.1. Кинетика алкилирования 4-амино-1,2,4- триазола 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном в водном диме- тилформамиде	40
2.1.2. Конформационная таутомерия 1,2-дихлор- этана	53
2.2. Схема алкилирования	56

2.3 Алкилирование amino-1,2,4-триазолов	58
2.3.1. Физико-химические свойства aminoазолов	59
2.4. Кватернизация 4-amino- 1,2,4-триазола	60
2.4.1.Алкилирование 4-amino- 1,2,4-триазола	61
2.4.1.1. Идентификация бромидов бис-1,1'-(4-amino-1,2,4-триазолио)алканов	63
2.5. Кристаллическая и молекулярная структура дибромида бис-1,1'-(4-amino-1,2,4-триазолил)этана	72
2.6. Химия дибромидов бис 1,1'-(4-amino-1,2,4-триазолио)алканов	77
2.7. Алкилирование тетразолов дигалогенпроизводными	80
2.7.1. Алкилирование 5-amino-1(H)-1,2,3,4-тетразола	82
2.7.2. Алкилирование 5-аминотетразола дигалогензамещенными соединениями	85
2.7.2.1. Реакционная способность ряда алкилирующих агентов	85
2.7.3. Алкилирование 5-amino-1(H)-1,2,3,4-тетразола 1,2-дибромэтаном	87
2.8. Алкилирование триэтиламмониевой соли 5-amino-1(H)-1,2,3,4-тетразола 1,3-дибромпропаном и 1,4-дибромбутаном в ацетоне	91
2.8.1 Алкилирование калиевой соли 5-amino-1(H)-1,2,3,4-тетразола 1,3- дихлордиметиловым и 1,4-дихлордиэтиловым эфирами	93
3. НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С AMINO-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ И БИС(АМИ-НОАЗОЛИЛ)АЛКАНАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	101
3.1. Способы получения координационных соединений переходных металлов с amino-1,2,4-триазолами	102
3.1.1. Строение комплексных соединений переходных металлов с amino-1,2,4-триазолами	103

3.2. Оптимизация синтеза, колебательные и масс- спектры бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил) алканов-лигандов новых комплексных соединений	109
3.3. Исследование структуры комплексных соединений Fe (III), Co (II), Ni(II), Cu(II) с бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)алканами	115
3.3.1. Аддукты аминоксолов с Fe (III)	116
3.3.2. Аддукты бис-3,3'-(5-аминоксозил)алканов с Co(II), Ni(II)	121
3.4. Исследование структуры комплексов с Cu(II)	123
4. ВЛИЯНИЕ СДВИГА АМИНО-ИМИННОГО РАВНОВЕСИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ	134
4.1. Ацилирование аминоксолов и 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола	134
4.2. Полимеры, содержащие фрагменты 1,2,4-триазола и 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола	140
4.2.1. Политриазолы	140
4.2.2. Полимеры с фрагментами 1,2,4-триазола в боковой цепи	141
4.2.3. Механизм процесса поликонденсации диаминов дихлорангидридами дикарбоновых кислот	142
4.3. Ацилирование и поликонденсация 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола	143
4.4. Способы проведения конденсационного полиамидирования	144
4.4.1. Межфазная поликонденсация в системе "жидкость-жидкость"	144
4.4.2. Межфазное полиамидирование в системе «жидкость-газ»	146

4.5. Синтез олигооксамидов на основе бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов	147
4.5.1. Поликонденсация в системе «газ-жидкость»	147
4.5.2. Межфазная поликонденсация в системе «жидкость-жидкость»	150
4.5.3. Синтез олигоамидов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе	153
4.6. Идентификация олигоамидов 1,2,4-триазола	161
4.6.1. Инфракрасные спектры олигоамидов 1,2,4-триазола и 1,2,3,4-тетразола	161
5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ АМИНОАЗОЛИЛ ПРОИЗВОДНЫХ	174
5.1. Новые производные аминотетразолов в качестве фунгицидов	174
5.2. Биологическая активность новых азолов	189
5.3. Прочие области применения амино-1,2,4-триазолов и тетразолов	192
6. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ, МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ БИС(АМИНОАЗОЛИЛ) ПРОИЗВОДНЫХ	193
6.1. Методы физико-химических и специальных исследований	193
6.2. Очистка и высушивание реактивов	196
6.3. Методики синтеза бис(аминоазолил) производных	197
6.3.1. Дибромиды бис-(4-амино-1,2,4-триазолил) алканов (I-IV)	197
6.3.2. Бис-(4-амино-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)алканы (V-VII)	198
6.3.3. 1,2-бис-(1,2,4-триазол-1-ил)этан (IX)	198
6.3.3.1. Бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканы (X, XI)	199
6.3.4. Бис(5-аминотетразолил)алканы (XII-XVII)	199
6.3.5. 1,3-Бис-(5-аминотетразол-1-ил)-2-оксапропан (XXI), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-3-(5-аминотетразол-2-ил)-2-оксапропан (XXII)	202

6.4. Методики синтеза комплексных соединений	203
6.4.1. Комплексные соединения Co (II)	203
6.4.2. Синтез координационных соединений Ni (II)	204
6.4.3. Синтез комплексных соединений Cu (II)	204
6.4.4. Комплексные соединения 5-амино-1(H)- 1,2,3,4-тетразола	205
6.5. Методики получения олигоамидов amino-1,2,4- триазола и 5-амино-1(H)-1,2,3,4-тетразола	206
6.5.1. Межфазная поликонденсация в системе "газ-жидкость"	206
6.5.2. Межфазная поликонденсация в системе "жидкость-жидкость"	207
6.5.3. Поликонденсация в растворе	207
6.5.4. Соли аминоксолов	209
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	212
ЛИТЕРАТУРА	213

СПИСОК АББРЕВИАТУР

АТР	– 1,2,4-триазол
5-АТ	– 5-аминотетразол
БАЛ	– бис(аминоазолил)алканы
ДМАА	– диметилацетамид
БАТ	– бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алкан
ПК	– порошковая целлюлоза
ДАЦ	– диальдегидцеллюлоза
5-АТГФ	– 5-аминотетразолилгидрофосфат
5-АТР	– 5-амино-1,2,4-триазол
3,5-ДАТА	– 3,5-диамино-1,2,4-триазол
ИК	– инфракрасный спектр
КР	– комбинационное рассеивание
ДХА ДКК	– дихлорангидриды дикарбоновой кислоты
ЯМР ¹ H	– ядерный магнитный резонанс на ядрах водорода
ДМФА	– диметалформамид
БАТЭТР	– бис(5-аминотетразолил)алкан
4-АТР	– 4-амино-1,2,4-триазол
MNDO, AM1, PM3	– полуэмпирические методы
ММД	– метод молекулярной динамики
ВЗМО	– высшая занятая молекулярная орбиталь
НВМО	– низшая вакантная молекулярная орбиталь
ДБМ	– 1,2-дибромметан
ДХЭ	– 1,2-дихлорэтан
ДМСО	– диметилсульфоксид
КС-5-АТ	– калиевая соль 5-аминотетразола
ТАТР	– 3,4,5-триамино-1,2,4-триазол
РЗЭ	– редкоземельный элемент
АГ	– аминогуанидин
ДАГ	– диациламидогуанидин
СП	– спиновый переход
КЧ	– координационное число
1,5 ДАТ	– 1,5-диамино-1,2,3,4-тетразол
ТР	– 1,2,4-триазол
СТС	– сверхтонкая составляющая
4-ЭТР	– 4-этил-1,2,4-триазол
ОЛАМТА	– олигоамидотриазол

ЖМКО	– теория «жестких и мягких кислот и оснований»
ВМС	– высокомолекулярные соединения
ОЛАМТЭТР	– олигоамидотетразол
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ОХ	– оксалилхлорид
ХАТК	– дихлорангидрид терефталевой кислоты

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес, проявляемый в настоящее время к химии гетероциклических соединений и, в частности, производных amino-1,2,4-триазолов (АТР) и 5-amino-1(H)-1,2,3,4-тетразола (5-АТ) связан со своеобразием строения и свойств этих aminoазолов. Химия aminoазолов сопряжена с такими общетеоретическими вопросами, как электронное строение цикла, ароматичность, влияние заместителей на реакционную способность гетероциклов в реакциях нуклеофильного замещения, таутомерия. В то же время в создании целостной картины реакционной способности aminoазолов отсутствовали систематические данные о реакциях алкилирования aminoазолов дигалогеналканами, ацилирования в условиях низкотемпературной поликонденсации и комплексообразования переходных металлов с бис(aminoазолил)алканами (БАЛ) в качестве лигандов. Поэтому изучение синтеза и строения новых производных amino-1,2,4-триазолов и 5-АТ имеет значение как для развития химии гетероциклов, так и для теории органической химии.

Обширную и специфическую область применения производных aminoазолов в качестве пестицидных препаратов представляют координационные соединения с aminoазолами в качестве лигандов. Известно, что комплексные соединения часто более активны и менее токсичны, чем входящие в них компоненты; они не вызывают ожогов растений, менее воздействуют на биологические системы млекопитающих и человека и обладают пролонгированным действием. В связи с этим синтез новых комплексных соединений и испытание их фунгицидной активности является актуальной задачей.

Известно также, что множество лекарственных препаратов – производные 1,2,4-триазола. Изучение комплексных соединений этого класса представляется весьма перспективным направлением работы, поскольку с помощью комплексообразования возможно существенно модифицировать физиологическую активность как неорганических солей, так и гетероциклических лигандов.

Такие аномалии как ограниченная совместимость компонентов высокоэнергетических композиций, необычная зависимость скорости горения от давления заставляют изыскивать новые соединения.

Отличительной чертой aminoазолов является высокая положительная энтальпия образования, термическая и химическая стабильность, низкая чувствительность к механическим воздействиям, повышенное содержание азота. Именно эти химические и эксплуатационные свойства могут быть еще более ярко выражены у производ-

ных аминоказолов, что и определяет перспективность их практически-го использования в газогенераторах и высокоэнергетических композициях.

Таким образом, в литературе на время начала наших исследований практически отсутствовали публикации, посвященные систематическому изучению аминок-иминной таутомерии аминоказолов в растворах диполярных апротонных растворителей, кинетики алкилирования аминок-1,2,4-триазолов, синтеза и исследования строения комплексных соединений с бис(аминоказолил)алканами в качестве лигандов, разработке новых аминоказолов конденсационного типа.

Основной идеей работы является проверка возможности увеличения каталитической, фунгицидной и биологической активности в связи с увеличением числа аминоказольных циклов в молекуле нового соединения.

В основе выбора синтеза лежит эксперимент в соответствии со схемой: прогноз-вещество-строение-свойство-эффект.

Целью настоящей работы является создание научных основ (принципов) и новых путей синтеза аминоказолов для использования их в сельском хозяйстве, фармакологии.

Достижение поставленной цели обеспечивалось решением следующих основных задач:

- расчетов молекулярных характеристик возможных структур аминоказолов с помощью методов квантовой химии, молекулярной механики, динамики и термодинамики;
- исследования аминок-иминной таутомерии аминоказолов и бис(аминоказолил)алканов в органических растворителях;
- изучения кинетики алкилирования 4-аминок-1,2,4-триазола дигалогеналканами;
- оптимизация способа и условий проведения процесса полиамидирования аминоказолов и бис(аминоказолил)алканов дихлорангидридами дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературного процесса в диметилацетамиде;
- изучения строения и свойств синтезированных соединений;
- определения эффективности использования новых азолов в фунгицидных составах и биологической активности в качестве лекарственных препаратов.

Решение поставленных задач станет шагом к установлению механизмов алкилирования, ацилирования и комплексобразования аминоказолов в среде диполярных апротонных растворителей, расши-

рит возможности изыскания новых фунгицидов и медицинских препаратов, расширит ассортимент газогенерирующих составов.

Научная новизна заключается в следующем:

- установлено, что аминокимное равновесие 5-амино-тетразола и бис(аминоазолил)алканов в растворе N,N-диметилацетамида (ДМАА) сдвинуто в сторону иминоформы;

- методом химической кинетики изучен процесс протекания реакции алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном и предложена математическая схема для расчета констант последовательно-параллельных реакций с учетом гидролиза;

- предложены новые способы получения дибромидов бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолил)алканов, бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов (БАТ), бис(1,2,4-триазолил-1-ил)алканов;

- предложено объяснение реакционной двойственности C-аминов 1,2,4-триазола в реакциях ацилирования в условиях низкотемпературной поликонденсации и получены две новые группы известного класса соединений – линейных олигоамидов, содержащих фрагменты аминокетов в основной цепи макромолекулы;

- методом квантовой химии рассчитаны молекулярные характеристики новых азетов;

- впервые проведен квантовохимический расчет структуры лигандов и координационного соединения на основе меди и установлено, что они координируют металлы 1,2-бидентатно-мостиковым способом.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основании комплексного исследования физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированных соединений некоторые из них предложены в качестве:

1. Активных действующих начал в фунгицидных композициях.
2. Горючих основ для низкотемпературных генераторов.

Эффективность ряда комплексных соединений проверена во ВНИИСК, на заводе «Урал» (г. Соликамск) и в НИИ защиты растений РАН (г. Пушкин). Кроме того, два фунгицидных препарата испытаны на опытных участках совхоза «Пламя» Гатчинского района Ленинградской области в 1991-1993 годах по действию на растения картофеля. В результате заболевания фитофторозом снижено в 2,5 раза.

В 1990-91 годах на биохимическом заводе (г. Мантурово Костромской обл.) проведена наработка полупромышленной партии порошковой целлюлозы (ПК) из отходов нестерильных бинтов. По разработанной нами технологии из ПК можно получить диальдегидцеллюлозу (ДАЦ) и далее производное 5-АТ.

5-аминотетразолилгидрофосфат (5-АТГФ), полученный нами впервые, использован в качестве компонента композиции, улучшающей флотацию апатиткарбонатных руд (1992 г.).

Таким образом, в монографии представлено новое направление, заключающееся в синтезе, исследовании строения и возможностей применения новых соединений на основе amino-1,2,4-триазолов, 5-аминотетразола.

1. АМИНО-ИМИННОЕ РАВНОВЕСИЕ С-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ, 5-АМИНО-1(Н)-1,2,3,4-ТЕТРАЗОЛА И БИС(АМИНОАЗОЛИЛ)АЛКАНОВ

Представлены результаты исследований amino-иминной таутомерии АТР, 5-АТ и БАЛ в кристаллическом виде и в растворах.

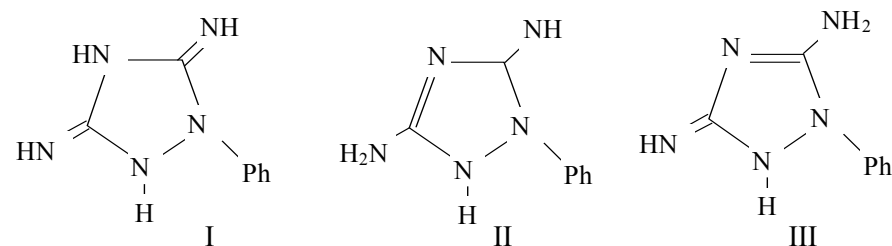
1.1. Амино-1,2,4-триазолы

Значительный интерес к химии aminoазолов проистекает из возможностей использования их в качестве компонентов высоко энергетических композиций, в органической, координационной химии и химии высокомолекулярных соединений, в медицине, биологии, сельском хозяйстве [1], [2].

Однако для успешного решения вопросов синтеза необходимо исследование теоретических проблем. Одной из главных и неразрывно связанных с остальными является amino-иминная таутомерия. Важность ее возрастает в связи с использованием amino-1,2,4-триазолов и тетразолов в качестве исходных соединений в реакциях алкилирования дигалогеналканами в среде диполярных апротонных растворителей [3]-[5], в условиях низкотемпературной поликонденсации aminoазолов дихлорангидридами дикарбоновых кислот [6]-[8] и комплексообразования при определенных условиях выделения из растворов координационных соединений с aminoазолами и БАЛ в качестве лигандов [9]-[15].

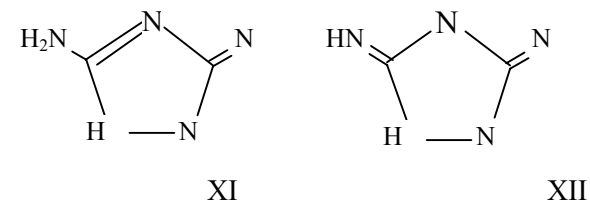
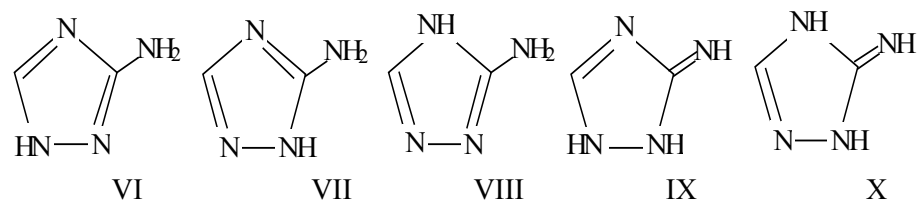
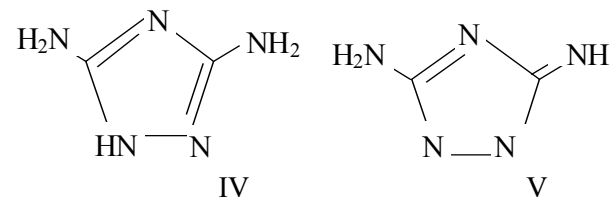
На фоне большого числа публикаций отсутствуют работы по исследованию amino-иминной таутомерии в растворах диполярных апротонных растворителей собственно 5-АТ, 5-amino-1,2,4-триазола (5-АТР) и 3,5-ди-amino-1,2,4-триазола (3,5-ДАТА) и бис(amino-1,2,4-триазолил и тетразолил)алканов.

Работы по установлению структуры 5-АТР носят качественный характер и указывают на наличие aminогруппы [16], [17]. Химические данные о строении 3,5-ди-amino-2-фенил-1,2,4-триазола были вначале интерпретированы в пользу дииминоструктуры (I) [18], но полученные позднее данные ультрафиолетовой спектроскопии были истолкованы в пользу структур (II) или (III) [19], [20].



Анализ ИК спектров 3,5-диамино-1,2,4-триазола до и после дейтерирования позволил сделать вывод о его строении как диаминопроизводного [21], однако выбор между 2(H)-, 4(H)-формами оказался невозможным.

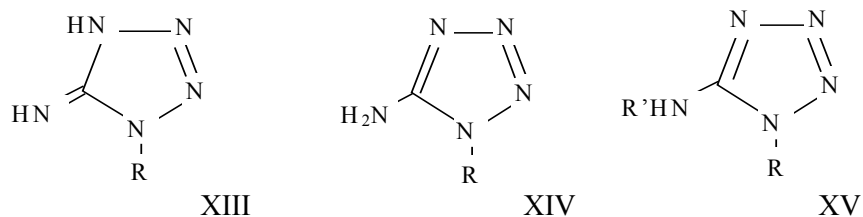
На основе ИК спектров дейтерированных 5-АТР и его солей подтверждено предположение о том, что это соединение находится в аминной (IV-VI), а его соли в иминной (VII, VIII) форме [17]. Ранее с помощью ИК спектроскопии к такому же выводу пришли авторы [16].



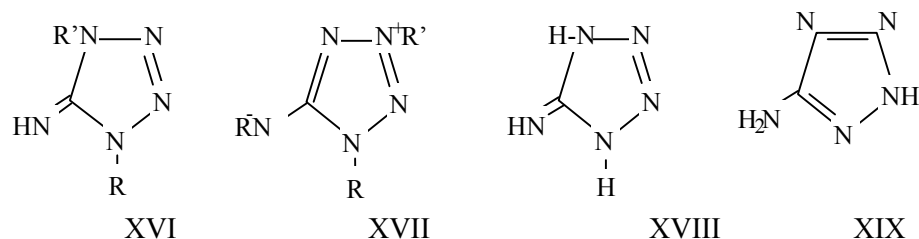
Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о существовании кристаллического 5-АТР в форме амина (V) [21]-[23]. Для 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола в кристаллическом состоянии, также предпочтительнее аминформа [24].

1.2. 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразол

В 1951 году в литературе появилось сообщение, что 5-аминотетразолы существуют в иминоформе (XIII), а не в аминотетразоле (XIV), в подтверждение чего были приведены довольно неубедительные химические данные [25]. Первоначально сообщалось, что при алкилировании 1-*R*-5-аминотетразолов образуются продукты, характеризующиеся большей основностью, чем исходные соединения, и поэтому они были отнесены к структуре типа (XV). Структура этих продуктов алкилирования была позднее представлена как (XVI) [26], и было высказано мнение, что разница в степени основности указывает на то, что исходные соединения существуют в аминотетразоле (XIV). Правильность этого последнего заключения подтверждается тем фактом, что ультрафиолетовый спектр соединений структуры (XV) ($R=H$) отличается от соответствующего спектра соединений структуры (XVI) ($R=CH_3$) [27].



Аналогичным образом, аминотетразол 5-АТ, очевидно, согласуется с его инфракрасным спектром [27], [28], а данные рентгеновской кристаллографии согласуются со структурой 2-метил-5-аминотетразола [29].



Сведения по вопросу амина-иминной таутомерии 5-аминотетразола немногочисленны и противоречивы. Марфи и Пиккард показали [27], что 5-АТ в кристаллическом виде существует в аминотетразоле, но в ИК спектре кристалла проявляются полосы и иминоформы. Посредством сравнения ИК спектра 5-АТ до и после дейтерирования доказано строе-

ние кристаллического продукта как аминзамещенного [30]. В работе [31] исследования моногидрата 5-АТ проводились методом КР спектроскопии. Авторы полагают, что перекристаллизованный из воды 5-АТ существует преимущественно в аминформе, причем разбавление раствора благоприятствует иминоформе. По мнению авторов этой работы, в растворах 5-АТ амин-иминное равновесие не имеет места.

Исследования амин-иминной таутомерии 5-АТ в растворах дипольных апротонных растворителей в литературе отсутствуют.

Решение вопроса о преимущественном существовании 5-АТ в амин- или иминоформе в растворе диметилацетамида (ДМАА) поможет выяснению схемы взаимодействия 5-АТ с дихлорангидридами дикарбоновых кислот (ДХА ДКК) в условиях низкотемпературной поликонденсации, рассмотренному нами впервые [6]-[8]. Поэтому с целью изучения амин-иминной таутомерии были сняты спектры ЯМР ^1H 5-АТ в растворе ДМАА. Для сравнения снят также спектр в растворе диметилформамида (ДМФА).

Спектр ЯМР ^1H раствора 5-АТ в среде ДМАА имеет одиночный пик с центром при $\delta=6.69$ м.д., который можно отнести к резонансу протона миногруппы ароматической системы, причем при сравнении значения химического сдвига анилина (6.5 м.д.) [32] в рассматриваемой нами системе происходит сдвиг в сторону более слабого поля на 0.19 м.д.

Сравнение ИК спектров растворов 5-АТ в ацетоне, толуоле, ДМФА, ДМАА в области $1640-1650\text{ см}^{-1}$ (поглощение иминогруппы) позволило выявить закономерность: чем выше полярность растворителя, тем больше равновесие сдвигается в сторону иминоформы.

Сигнал с химическим сдвигом $\delta=6.57$ м.д. (ЯМР ^1H спектр в ДМФА) можно отнести, аналогично вышеописанному, к резонансу иминогруппы в ароматической системе. Однако в отличие от раствора в ДМАА, сигнал уширен, что может свидетельствовать о наличии таутомерного равновесия.

Вместе с тем нами были изучены инфракрасные спектры кристаллического 5-АТ и раствора 5-АТ в ДМАА и в полностью дейтерированном растворителе. В ИК спектрах кристаллического 5-АТ, снятого в виде суспензии в вазелиновом масле и в виде твердых пленок, приготовленных из растворителей (CCl_4 , толуол, ацетон), в области $3500-3100\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три четкие полосы поглощения средней интенсивности с максимумами при 3420 , 3363 и 3190 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным асимметричным и симметричным колебаниям связей NH аминогруппы и к валентному колебанию фрагмента NH тетразольного кольца, соответственно. Эти отнесения хорошо согласуются с данными работы

[33], в которой были проведены расчеты частот и форм нормальных колебаний тетразола и его производных, в том числе и 5-АТ (ν_{NH} 3470 и 3338; $\nu_{\text{NH кольца}}$ 3190 см^{-1}).

В спектрах раствора 5-АТ в ДМАА в области 3500-3100 см^{-1} проявляются две полосы поглощения: средней интенсивности с максимумом при 3320 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентному колебанию ν_{NH} иминогруппы [34], и вторая полоса при 3187 см^{-1} , соответствующая колебанию ν_{NH} фрагмента тетразольного кольца, причем форма, интенсивность и положение последней полосы совпадают с аналогичной – кристаллического 5-АТ.

Что касается области 1550-1700 см^{-1} , то в спектрах кристаллического 5-АТ наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 1672, 1648 и 1600 см^{-1} , которые могут быть отнесены, соответственно, к валентно-деформационным колебаниям аминогруппы, связи $\text{C}=\text{N}$ иминогруппы и валентному колебанию связи $\text{C}=\text{N}$ тетразольного кольца, и интенсивная полоса поглощения, соответствующая полосе амид I ДМАА, скомпенсировать которую оказалось невозможным. Объясняется это тем, что в областях сильного поглощения растворителя чувствительность приемников излучения спектрофотометров резко понижается [35].

При рассмотрении области 1100-1000 см^{-1} в спектрах кристаллического 5-АТ легко выделить три полосы поглощения с частотами 1095, 1072 и 1050 см^{-1} . Как показали расчеты [33] и как явствует из работы [36], частота с максимумом 1072 см^{-1} соответствует валентному колебанию кольца и деформационному – аминогруппы. Полосы с максимумом при 1095 и 1050 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям связей $\text{N}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{N}$ иминоформы исследуемого соединения [36].

В спектре раствора 5-АТ в ДМАА в этой области наблюдаются две полосы средней интенсивности с максимумами при 1056 и 1018 см^{-1} . Эти полосы соответствуют полосам с максимумами 1095 и 1050 см^{-1} в спектрах кристаллического 5-АТ. Сдвиг частот можно объяснить влиянием такого сильного полярного растворителя, как ДМАА. Подобный сдвиг сигналов наблюдается и в спектрах ЯМР ^1H .

Таким образом, проведенное рассмотрение инфракрасных спектров позволяет заключить, что в кристаллическом состоянии 5-АТ существует в аминно, в растворе же преимущественно в иминоформе, что согласуется и с данными работы [30].

Далее при исследовании явления в ряду растворителей (CCl_4 , толуол, ацетон, ДМАА, ДМФА) установлено, что количество иминотаутомера увеличивается по мере роста дипольного момента растворителя.

Таким образом, критериями иминоформы являются отсутствие полос валентных колебаний аминогруппы 3430-3350 см^{-1} , присутствие полос

поглощения сильной интенсивности в области 1280-1250 и наличие одной полосы при 1144-1155 см^{-1} . Аминоформе соответствуют наличие интенсивной полосы 1390-1340 см^{-1} , отсутствие поглощения в области 1280-1250 и две полосы высокой интенсивности 1190-1158 см^{-1} [26]. Как показали расчеты [22] и как явствует из работы [19] полоса с максимумом 1072 см^{-1} соответствует валентному колебанию кольца и деформационному колебанию аминокруппы.

В УФ спектре насыщенного раствора 5-АТ в ДМФА максимум поглощения при 293-296 нм отнесен к иминогруппе у квазиароматического кольца [27].

Расшифровка пиков, полученных под воздействием электронного удара [28], [29] позволяет подтвердить аминокформу кристаллического 5-АТ (табл.1).

Таблица 1
Масс-спектр 5-аминотетразола

№ пика	Масса, м/е	Ширина	Площадь абсолют.	Площадь в %
1	2	3	4	5
1.	14.0	8	920	0.890
2.	15.0	9	1034	1.000
3.	16.0	27	2967	2.870
4.	17.0	25	2026	1.960
5.	18.0	11	1406	1.360
6.	26.0	30	2316	2.240
7.	27.0	73	23208	22.450
8.	28.0	53	2636	2.550
9.	28.0	71	53891	52.130
10.	28.0	79	103378	100.00
11.	29.0	73	13853	13.400
12.	30.0	53	4518	4.370
13.	32.0	62	4187	4.050
14.	41.0	40	2719	2.630
15.	42.0	72	4724	4.570
16.	43.0	4	558	0.540
17.	43.0	9	920	0.890
18.	57.0	119	43016	41.610
19.	85.0	129	21089	20.400

Схемы распада под воздействием электронного удара БАТ XXVI, XXIX, XXXII представлены на рис. 1-3.

Рис. 1. Схема распада бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)метана (XXVI)

Рис. 2. Схема распада бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутана (XXIX)

Рис. 3. Схема распада бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазалил)октана (XXXII)

1.3. Бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканы

Сведения об amino-иминной таутомерии бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов (БАТ) ограничиваются работой большого коллектива авторов [37]. Установлено, что продукт ацилирования бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)октана имеет иминостроение. Основанием к этому послужило отсутствие поглощения в ИК спектрах (снятых в растворе) свободной аминогруппы ($3300-3400\text{ см}^{-1}$) при наличии широкой полосы ассоциированных групп NH ($2600-3200\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в области $1630-1670\text{ см}^{-1}$ присутствуют две полосы (или одна интенсивная), которые авторы относят к связи $C=N$ иминоатаутомера. Далее мы приводим новые данные, полученные как физико-химическими, так и теоретическими методами с использованием методов квантовой химии и молекулярной механики.

1.4. Бис(аминоазолил)алканы

Приведем сначала подробную интерпретацию ИК спектров БАТ, описанных ранее, но малоизученных [38].

В области $3120-3460\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две хорошо разрешенные полосы поглощения средней интенсивности, которые относятся к симметричному и асимметричному валентным колебаниям фрагмента NH аминогруппы. Частоты ножничных деформационных колебаний NH_2 -группы составляют $1580-1665\text{ см}^{-1}$, а широкие полосы поглощения находятся в интервале $650-900\text{ см}^{-1}$, частота и форма которых различны в зависимости от степени образования водородных связей, обусловлены маятниковые деформационными колебаниями аминогруппы [8].

В итоге на основании результатов ИК спектроскопии можно полагать иминостроение БАТ в кристаллическом виде незамещенных БАТ по N (1).

Результат подтвержден нами и методом масс-спектропии [39]. Поскольку отсутствуют пики, позволяющие предположить распад иминоформы, и схема распада характерна для иминостроения, то это является еще одним подтверждением иминостроения БАТ в кристаллическом виде.

Бис-(5-аминотетразолил)алканы (БАТЭТР) впервые описанные нами [40] имеют в области $3200-3400\text{ см}^{-1}$ две хорошо разрешенные полосы средней и большой интенсивности, которые могут быть идентифицированы как валентные колебания аминогрупп. Для деформационных колебаний аминогруппы наблюдаем две области $1590-1650\text{ см}^{-1}$ и $650-900\text{ см}^{-1}$. Полоса в области 1650 см^{-1} легко идентифицируется. Интенсивность ее от средней до очень сильной. Другими поло-

сами она не перекрывается, так как тетразольное кольцо начинает поглощать с 1604 см^{-1} [41].

Аминогруппа, связанная с тетразольным циклом, должна иметь две полосы неплоских колебаний связей C–N и NH (при плоском строении молекул). Первая из них находится около 700 см^{-1} , вторая приблизительно в той же области, что и неплоские колебания связи CH ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). В спектрах БАТЭТР в этих областях имеются полосы малой и средней интенсивности, которые были отнесены к соответствующим неплоским колебаниям.

Таким образом, с помощью ИК спектров установлено, что БАТЭТР находятся в аминформе. ЯМР ^1H спектры формой, расположением и расщеплением сигналов подтверждают это предположение [40] (рис. 1-3).

ИК спектры комплексов и солей на основе аминоказолов и БАТ [7]-[9] также имеют в области $1620\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ одну полосу поглощения сильной или очень сильной интенсивности, которая отнесена нами к поглощению аминоказовой [9]-[15]. Таким образом, совокупность физико-химических методов указывает на аминоказовую структуру бис(аминоказол)алканов и их производных [7]-[9] в кристаллическом виде.

1.5. Исследования таутомерии аминоказолов методами квантовой химии

В последние годы для анализа относительной устойчивости таутомерных форм используют квантово-химические методы [42], основанные на сравнении энтальпий образования различных таутомерных форм. Данный подход получил широкое распространение не только для анализа возможной таутомерии, но и в теоретических работах, посвященных исследованию механизмов реакций, где знание теплот образования возможных интермедиатов позволяет судить о структуре переходного состояния.

В связи с этим нам представлялось интересным рассчитать энтальпии образования изомерных соединений известной структуры гетероциклического ряда различными полужемпирическими методами и сравнить расчетные и экспериментальные значения. Наиболее широко термодинамические параметры исследованы в ряду производных тетразола, поэтому нами были выбрана серия изомеров 1-метил-, 2-метил-5-аминотетразолов, энтальпии образования которых экспериментально установлены [39].

Расчеты энтальпий образования были проведены нами методами MNDO, AM1, PM3 с полной оптимизацией геометрии. Метод MNDO нам представлялся более предпочтительным по сравнению с MINDO/3

по ряду причин, которые рассмотрены ранее. Оптимизацию геометрии молекулы в программе расчетного метода MNDO приводили методом градиентного спуска. Использование в программе этого метода градиентного спуска позволяет в достаточно широких пределах варьировать начальную геометрию, которая незначительно влияет на конечные результаты расчетов и определяется в основном заданным значением конечного градиента.

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные энтальпии образования для вышеназванных структур, выполненные методом MNDO, AM1, PM3. Не останавливаясь на детальном анализе геометрии и электронном строении исследуемых структур необходимо отметить, что метод MNDO дает заниженное значение энтальпий образования всех структур 1-метил- и 2-метил- производных тетразола и для незамещенного 1-(H)- и 2-(H)- тетразола дает более устойчивое состояние в газовой фазе в виде 1-(H)- таутомера. Следует отметить, что расчетное значение энтальпии образования тетразола занижено по сравнению с экспериментальным значением для газовой фазы на 60-80 кДж/моль.

Таблица 2

**Экспериментальные и расчетные значения энтальпии
образования тетразолов (кДж/моль)**

Соединение	Значение ΔH° обр.			
	PCA	Расчетные		
		MNDO	AM1	PM3
1	2	3	4	5
тетразол				
1-(H)-	327.2	224.6	458.1	360.3
2-(H)-		242	473.2	369.1
1-метилтетразол	322.9	211.1	475.7	351.9
2-метилтетразол	328.4	221.8	493.3	360.7
5-метилтетразол				
1-(H)-	280.7	172.8	418.8	316
2-(H)-		188.9	438	328.1

1	2	3	4	5
1,5-диметил- тетразол	273.2	160.1	438.5	308.5
2,5-диметил- тетразол	251.2	168.5	458,8	319.7
1-метил-5-амино- тетразол	302.4	218.2	474.8	341.9
2-метил-5амино- тетразол	298.8	210.7	502.8	349.8
5-аминотетразол	323.8	231.1		
1-(Н)-		246.6	462.3	368.3
2-(Н)-			479.8	370.7

Расчеты, проведенные с использованием неэмпирических (ab initio) методов квантовой химии в работе [43], свидетельствуют, что в газовой фазе более устойчив 2-(Н)- таутомер тетразола.

Для установления таутомерии незамещенного 1,2,4-триазола авторы работы [44] используют квантовохимический анализ в рамках расчетных схем MINDO/2 и CNDO/2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных дипольных моментов и теплот образования таутомерных форм 1-(Н) и 4-(Н) приводит к выводу о существовании 1,2,4-триазола в 1-(Н) форме.

Следует более подробно, по-видимому, остановиться на методике оптимизации геометрии 1,2,4-триазола и расчета теплот образования, приведенной в работе [45] так как она, по нашему мнению, не является бесспорной и однозначной. Используя данные рентгеноструктурного анализа для асимметричной формы 1,2,4-триазола, авторы устанавливают длину N-N связи равной 1.354 Å и проводят оптимизацию геометрии молекулы при закреплённом значении длины данной связи, обосновывая такой подход тем, что метод MINDO/2 приводит к слишком коротким значениям длин таких связей (на 0.15-0.20 Å меньше экспериментальных). Для симметричной формы триазола длину N-N связи авторы устанавливают на 0.01 Å больше и принимают равной 1.364 Å. Такой дифференцированный подход с фиксацией отдельных связей

нам представляется неправомерным, так как оптимизация геометрии молекулы не проводится в единой схеме данного квантово-химического метода. С другой стороны, возникает вопрос: как хорошо рентгеноструктурные данные описывают равновесные длины связей молекулы в газовой фазе и какие экспериментальные данные лучше использовать для описания равновесных длин связей молекул в газовой фазе (данные рентгеноструктурного анализа, микроволновой спектроскопии, электронографии)?

Расчеты, приведенные в работе [46], являются хорошей иллюстрацией преимуществ и возможностей неэмпирических методов расчета с использованием расширенных базисных гауссовских функций типа орбиталей и современных методов расчета молекулярного взаимодействия (метода молекулярной динамики, метода Монте-Карло), позволяющих оценить вклад сольватационных эффектов в общее изменение свободной энергии таутомеров при переходе системы от газовой фазы к растворам. Данные, приведенные в работе [46], свидетельствуют также о правомерности выбора корректирующих поправок в значениях теплот образования гетероциклических соединений содержащих структурный фрагмент с неподеленными парами электронов при расчетах методом MNDO.

В табл. 3 приведены экспериментальные значения энтальпии образования 5-замещенных 1,2,4-триазола и расчетные значения, полученные методом MNDO с полной оптимизацией геометрии (в сравнении приведены данные полученные методом AM1).

Таблица 3

**Значения энтальпий образования
5-замещенных 1,2,4-триазола (кДж/моль)**

MNDO				AM1		
R(5)	H(4)	H(1)	H(2)	H(4)	H(1)	H(2)
1	2	3	4	5	6	7
H	167.6 (200.7-208.7)*	182.8		305.0	322.1	
NH₂	182.1 (215.4-222.9)	188.0	193.1	320.2	336.5	330.8
CH₃	116.1 (119.2-157.1)	131.8	132.9	268.5	289.6	286.5

1	2	3	4	5	6	7
Cl	147.2 (180.2-186.1)	159.6	163.9	280.3	299.2	298.6
C=N	298.6 (351.0-331.4)	310.7	318.3	459.4	476.8	480.6
NO ₂	251.7 (284.5-293.3)	262.5	274.0	355.0	380.0	379.0

*В скобках здесь и далее даны экспериментальные значения.

Результаты расчетов относительной стабильности монозамещенных 1,2,4-триазолов в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителя, выполненные методом MNDO показывают, что во всех случаях в газовой фазе, по-видимому, реализуется несимметричная структура, причем с увеличением акцепторных свойств заместителя вероятность существования 1-(H)- изомера представляется более предпочтительной. Таким образом, результаты расчетов методом MNDO термодинамической стабильности таутомерных форм 1,2,4-триазола согласуются с данными неэмпирических расчетов в расширенных базисах и экспериментальными физико-химическими данными только при учете поправки на взаимодействие неподеленных электронных пар.

1.6. Исследование amino-иминной таутомерии, строения и физико-химических свойств 5-амино, 3,5-диамино-1,2,4-триазола и 5-амино-1(H)-1,2,3,4-тетразола методами квантовой химии

Из исследований таутомерных равновесий в ряду 1,2,4-триазола, следует отметить работу [46], в которой проведен анализ полуэмпирическим методом AM1 и методом *ab initio* структур и энергий для 3-нитро-1,2,4-триазола-5-он и 1,2,4-триазола-5-она и их различных таутомерных форм. Результаты расчетов полуэмпирическим методом AM1 [46] для 1-(H)- и 4-(H)- прототропного равновесия 1,2,4-триазола приводят к заниженному значению энтальпии образования для 4-(H)- таутомера и требуют использования корректирующего фактора для взаимодействия неподеленных пар двух атомов азота пиридинового типа, который оценивается в 50.3 кДж/моль. Расчеты методом AM1 и *ab initio* показывают более устойчивую структуру для 1-(H)- таутомера.

Для расчета энтальпий образования таутомерных форм производных 1,2,4-триазола и тетразола использовались полуэмпирические

методы MNDO, AM1, PM3 (sp^2 -гибридизованное состояние атома, которое соответствует максимальному взаимодействию неподеленной пары электронов атома азота с π -электронной системой гетероциклического кольца).

Относительно большая величина $\Delta H_{обр}$ (газ) иминоструктур позволяет, по-нашему мнению, с определенной уверенностью констатировать, что для газовой фазы аминформа 5-амино-1,2,4-триазола, более предпочтительна по сравнению с иминоформой. В то же время оценка относительной стабильности амино-иминного равновесия в газовой фазе имеет чисто качественный характер и не несет информации о данном равновесии в растворе. Все сказанное в полной мере относится к амино-иминному равновесию 3,5-диамино-1,2,4-триазола, для которого наблюдаются все отмеченные выше закономерности. Таким образом, современные квантово-химические методы исследования строения идентифицируют 5-амино-1,2,4-триазол в кристаллическом виде исключительно в аминформе.

1.7. Геометрические параметры амино-1,2,4-триазолов, 5-амино-1-(H)-1,2,3,4-тетразола и бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолил)метана

Начальная геометрия аминогруппы, которая использовалась для квантово-химических расчетов, соответствовала плоской структуре sp^2 -гибридизованного атома азота. В табл. 4 и 5, в качестве примера приведены расчетные геометрические параметры 5-АТР и 5-АТ и рентгеноструктурные данные из работ [29], [45].

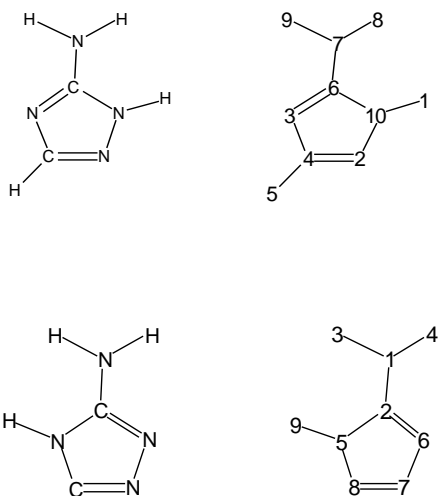


Таблица 4

**Длины связей Å, валентные углы (град)
5-амино-2-(Н)-1,2,4-триазола (MNDO, AM1, PM3)
по сравнению с данными РСА**

Структурный фрагмент	MNDO	AM1	PM3	РСА [3, 4]
1	2	3	4	5
C(6)=N(3)	1.354	1.381	1.3768	1.340
N(3)-C4)	1.399	1.402	1.3882	1.392
C(4)=N(2)	1.349	1.360	1.3461	1.311
N(2)-N(10)	1.344	1.339	1.3810	1.378
N(10)-C(6)	1.397	1.429	1.3933	1.340
N(7)-H(8)	0.992	0.984	0.987	0.920
N(10)-H(1)	1.001	0.989	0.988	0.860
(6)-N(7)	1.368	1.376	1.3877	1.342
LN-C(6)-N	108.7	108.8	106.8	110
LC-N(3)-C	103.7	103.0	107.1	103
LN-C(4)-N	113.0	114.0	110.0	115
LC-N(2)-N	104.7	105.0	106.7	103
LN-N(10)-C	109.8	109.9	109.0	110
LH-N(7)-H	117.0	120.8	120.7	107

Таблица 5

**Длины связей (Å), валентные углы (град) и
зарядовые плотности 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола**

Структурные фрагменты	MNDO	AM1	PM3	РСА [3, 4]
1	2	3	4	5
C(2)-N(5)	1.3971	1.4215	1.3918	1.321

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5
N(5)=N(8)	1.3515	1.3487	1.3815	1.373
N(8)=N(7)	1.2713	1.2787	1.2689	1.255
N(7)-N(6)	1.3260	1.3276	1.3318	1.381
N(6)=C(2)	1.3620	1.3964	1.3739	1.329
N(1)-H(4)	1.002	0.989	0.987	0.94
N(5)-H(9)	0.995	0.989	0.989	0.93
C(2)-N(1)	1.3652	1.3683	1.3811	1.377
LN-C(2)-N	105.6	104.6	104.4	109.8
LC-N(5)-N	107.3	107.4	107.7	105
LN-N(6)-N	107.7	108	107.8	111.1
LN-N(7)-N	113.1	113.7	111.7	109.5
LN-N(6)-C	106.3	106.1	108.4	112.5
LH-N(1)-H	117.8	120.8	120.8	114.1

Как видно из данных, приведенных в таблицах 4, 5, наблюдаются существенные различия между экспериментальными данными и расчетными значениями длин C–N, C=N и N=N связей. Так, например, для 5-АТР все расчетные схемы дают завышенное значение длин C(6)=N(3), N(10)-C(6), C(4)=N(2) на 0.03-0.05 нм, а для 5-аминотетразола завышены значения длин связи C(4)=N(2), C(2)-N(5) на 0.04-0.08 нм. Длину связи N(7)-N(6) в 5-АТ, которая характеризует взаимодействие соседних неподеленных пар атома азота пиридинового типа квантово-химические методы занижают на 0.05 нм.

Значения расчетных внутренних валентных углов гетероциклических соединений удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Следует также подчеркнуть, что узел при атоме азота аминогруппы является плоским, а межъядерное расстояние N–C = 1.37 Å характеризует значительное сопряжение между неподеленной парой и π -электронной системой гетероциклического кольца (длина связи в метиленимине H₂C=NH 1.273 Å). Геометрические параметры строения в кристаллическом состоянии обусловлены рядом внешних факторов: межмолекулярное взаимодействие, кристаллическая упаковка, невалентные взаимодей-

ствия, координация, межмолекулярные водородные связи и т. д., которые играют весьма существенную роль. Так, анализ рентгеноструктурных данных для 5-амино-1,2,4-триазола и 3,5-диамино-1,2,4-триазола, приведенных в работах [44], [45] показывает, что аминогруппа в соединениях является неплоской и атомы водорода аминогруппы не лежат в плоскости триазольного кольца, а выведены из данной плоскости на значительные углы и ее геометрия занимает промежуточное строение между sp^2 - и sp^3 -гибридизацией. В связи с этим, мы попытались оценить энергетические параметры перехода атома азота аминогруппы из sp^2 -состояния в sp^3 - в случае аминоструктур гетероциклического ряда. Тестирование программы было проведено на классических примерах внутреннего вращения метильных групп вокруг C–C связи в молекуле этана, пирамидальной инверсии атома азота в молекуле аммиака, инверсии молекулы циклобутана и циклогексана, плоской инверсии атома водорода в азометиновых производных. Следует отметить, что для молекулы аммиака удалось наблюдать инверсию атома азота при моделировании процесса при пониженных температурах и достаточно большом временном интервале. Это согласуется с теоретическими представлениями о нахождении колебательного уровня молекулы NH_3 ниже барьера инверсии (менее 4.2 кДж/моль). При моделировании процесса плоской инверсии атома водорода для формальдимида, которая характеризуется высоким энергетическим барьером (83.8-104.7 кДж/моль), необходимы достаточно большие временные интервалы (5-6 мс) и температуры. Известно [6], что стандартные схемы, например, метод молекулярной динамики (ММД) плохо описывают статистику для состояний, находящихся далеко от минимумов, поэтому, чем выше энергетический барьер, тем маловероятней соответствующий переход в процессе моделирования. Полученные энергетические параметры активационных барьеров, внутренних барьеров вращения, пирамидальной инверсии и инверсии циклов соответствовали описанным литературным данным [48]. Моделирование ММД проводилось нами для оптимизированных методом MNDO структур 5-амино-1,2,4-триазола, 5-аминотетразола, 3,5-диамино-1,2,4-триазола и 4-амино-1,2,4-триазола на временном интервале 1-4 мс с интервалом одного шага $\Delta t=0.0001-0.001$ пс при температуре 300° К. Было установлено, что для 5-АТР наиболее стереохимически нежесткими системами являются аминогруппа, атом азота пиррольного типа связанный с атомом водорода, и ароматическая C–H связь. Можно выделить следующие наиболее существенные типы движения: аминогруппа – изменение межъядерных длин C–N и N–H связей и валентных углов, вращение NH_2 - группы вокруг C–N связи, атом азота пиррольного типа свя-

занный с атомом водорода - изменение длин межъядерных связей N–H и гетероциклического кольца, инверсия > N–H группы.

Изменения полной и потенциальной энергии 5-АТР при временных интервалах 0.1-0.4 пс, характеризуются частыми флуктуациями и отсутствием ярко выраженных минимумов или максимальных значений. При временном интервале более 1 пс и 0.001 пс наблюдались инверсионные переходы с энергетическим барьером 1.7-2.1 кДж/моль между двумя предельными конформационными структурами, которые осуществлялись за счет вращения группы H₂N– вокруг связи C–N и инверсии атома азота гетероциклического кольца, сопровождающейся деформацией всего кольца.

Низкие значения барьеров вращения и процессов инверсии конформационных переходов, по-видимому, свидетельствуют о близости их к соответствующим нижним колебательным уровням молекулы и конформационные процессы в молекуле 5-АТР, вероятно, не заморожены, а молекулы флуктуируют между двумя неплоскими формами.

Геометрические параметры структуры оптимизированы методом MNDO и в табл. 6 представлены квантовохимические расчетные данные 5-АТР для плоскостной и неплоской геометрии.

Таблица 6

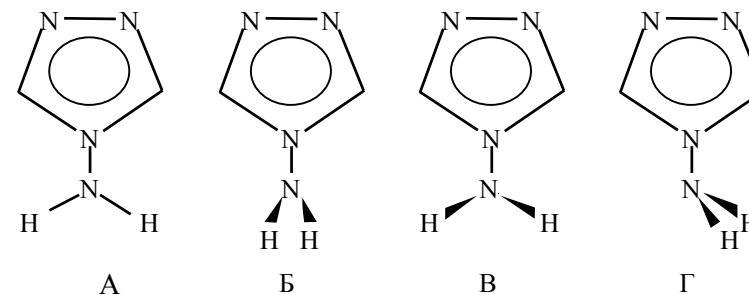
**Расчетные геометрические параметры
(длины связей в Å, углы в град) 5-амино-1,2,4-триазола
для неплоской и плоской структуры
(расчет методом MNDO)**

Структурный фрагмент	Неплоская структура	Плоская структура
1	2	3
C(6)=N(3)	1.3494	1.3547
(3)-C(4)	1.3916	1.3990
C(4)=N(2)	1.3555	1.3497
N(2)-C(10)	1.3336	1.3442
N(7)-H(6)	1.3938	1.3972
N(7)-H(8)	1.011	0.992
N(10)-H(1)	1.005	1.001
C(6)-N(7)	1.4132	1.3683

1	2	3
LN-C(6)-N	108.5	108.7
LC-N(3)-N	104.1	103.7
LN-C(4)-N	112.4	113.0
LC-N(2)-N	104.8	104.7
LN-N(10)-C	110.2	109.8
LH-N(7)-H	106.3	117.0
LH-N-C=N	29	
LH-N-C-N	96	

Оптимизация геометрии и расчет параметров молекулы 5-АТР с sp^3 -гибридизованным атомом азота аминогруппы показывают, что изменение степени гибридизации приводит к существенным изменениям энергетических параметров молекулы и в меньшей степени сказывается на геометрических параметрах гетероциклического кольца (длины связей, валентные углы). Так, расчетное значение $\Delta H_{\text{обр}}$ (газ) 5-АТР с неплоской аминотформой на 13 кДж/моль ниже, чем соответствующая sp^2 -гибридизованная плоская конфигурация. Из геометрических параметров наиболее чувствительна к изменению степени гибридизации атома азота, как можно было и предположить, соответствующая связь C–N.

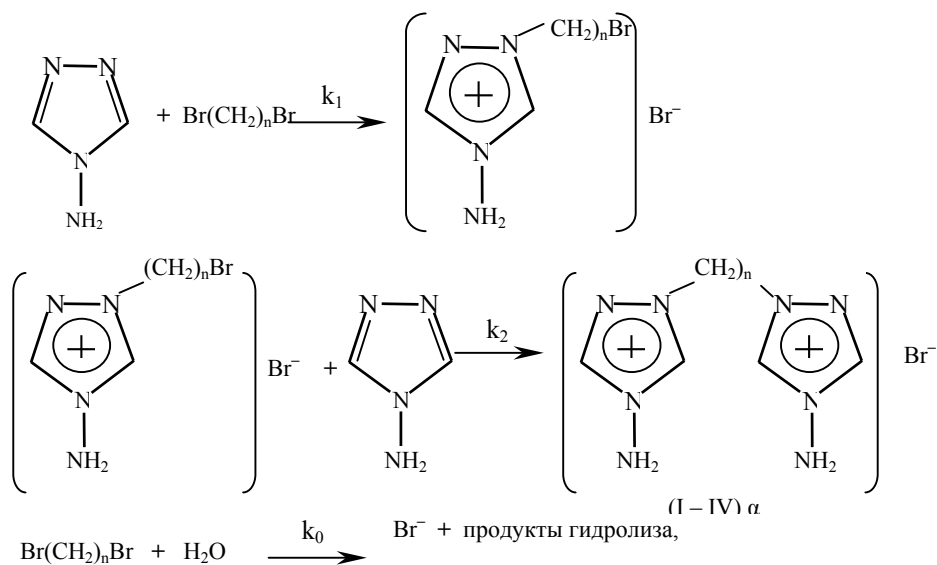
В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению молекулярных характеристик 4-амино-1,2,4-триазола (4-АТР) [48], [49]. Так как отсутствуют данные рентгеноструктурного анализа, авторы работы [48] провели неэмпирическое *ab initio* изучение геометрии этого соединения. Расчеты показали, что из всех возможных структур наиболее энергетически выгодной является структура Г, где аминогруппа перпендикулярна плоскости кольца. К такому же выводу пришли авторы сообщения [49], сравнивая спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N 4-АТР с расчетами строения методом INDO.



В связи с отсутствием литературных данных по геометрии и электронной структуре и с целью выявления возможных центров присоединения анионов брома мы провели расчет четвертичных солей бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазоли)алканов, полученных и описанных впервые [50], [51]. При расчетах использовался метод MNDO, который позволяет получать достаточно надежные данные о геометрической структуре молекул и наиболее адекватно по сравнению с другими полуэмпирическими методами описывает электронное строение гетероциклических систем [47], [52].

Одним из факторов, определяющих место координации аниона галогена, является распределение электронной плотности в молекуле. Нами рассчитаны электронные параметры катионов бисаминов (Ia – IVa) и, кроме того, для сравнения выполнены расчеты зарядовой плотности в модельных соединениях – 4-АТР (А) и катионе 1-метил-4-амино-1,2,4-триазола (Д) (табл.7).

При сравнении исходного зарядового распределения 4-АТР и катиона Д видно, что значительное снижение электронной плотности происходит на атоме С⁵ кольца и в гораздо меньшей степени – на атоме С³. Та же закономерность наблюдается и для катионов (Ia – IVa).



(I – IV) a

где $n = 1, 2, 3, 4$.

В рассматриваемых соединениях Д, (Ia – IVa) положительные заряды находятся на атомах C³, C⁵, C^{3'}, C^{5'} и на ациклических атомах C^α и C^{α'}. Все они теоретически являются возможными центрами солеобразования. Однако направление атаки определяется не столько зарядом на отдельном атоме, сколько суммарным зарядом фрагмента валентно-связанных атомов. В нашем случае можно выделить шесть фрагментов: Φ₁, Φ₂, Φ₃, Φ₄, Φ₅ и Φ₆ с центральными атомами C³, C⁵, C^{3'}, C^{5'}, C^α и C^{α'} соответственно и их ближайшим окружением. Анализ распределения зарядов показывает, что наиболее позитивными во всех рассматриваемых структурах являются фрагменты Φ₂ и Φ₄ (табл. 8) с суммарными зарядами (+0.132,+0.170).

Таблица 8

Суммарные заряды (Q) на фрагментах Φ₁–Φ₆

№, струк- тура	Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	Φ ₆
1	2	3	4	5	6	7
Д	0.065	0.132			0.228	
Ia	0.105	1.162	0.105	0.162	0.160	
IIa	0.060	0.170	0.083	0.163	0.340	0.334
IIIa	0.068	0.152	0.069	0.151	0.098	0.097
IVa	0.069	0.148	0.068	0.148	0.103	0.103

Положительные заряды на фрагментах Φ₁ и Φ₃ существенно меньше по величине (+0.060,+0.105), а фрагменты Φ₅ и Φ₆ с зарядами (+0.103,+0.340) хотя и близки по величине, а в структурах Д и (Ia) превосходят заряды Φ₂ и Φ₄, но в этом случае для подхода анионов брома необходимо преодолеть стерические затруднения, так как углерод в состоянии sp³-гибридизации блокирован атомами водорода метильной группы. И действительно, расчеты, сделанные для соединения, в котором анионы брома сопряжены с атомами углерода алкильной цепочки, показали, что такая молекула неустойчива. Таким образом, исходя из расчетных данных, установлено, что наиболее вероятными центрами координации анионов бро-

ма являются атомы C^5 и $C^{5'}$, что хорошо согласуется с данными спектров ЯМР 1H (именно протоны при этих атомах углерода являются наиболее подвижными и обмениваются на атом D в D_2O).

Следующим шагом были расчеты структур (I-IV). Оптимизация геометрии проводилась на модельном соединении – бромиде 1-метил-4-амино-1,2,4-триазола (E). Структура соли рассматривалась в нескольких вариантах в зависимости от ориентации иона брома по отношению к положительно заряженным центрам. Анион брома располагался как в молекулярной плоскости, так и над ней, координируясь в этом случае со всеми атомами цикла. Расчеты показали, что наименьшую энтальпию образования имеет структура, в которой анион Br^- располагается над плоскостью цикла, однако при этом сильно смещен в сторону атома C^5 . В такой структуре аминогруппа выходит из плоскости цикла в противоположную от Br^- сторону. Длина связи C^5-Br^- равна 1.92 Å, что соответствует ковалентной полярной связи. На рис. 4 приведена молекулярная диаграмма оптимизированной структуры (E).

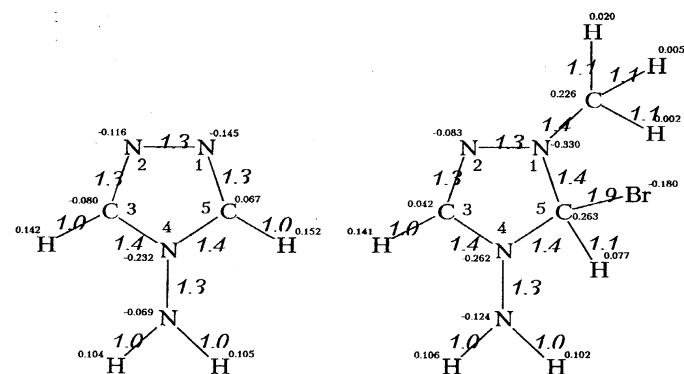


Рис. 4. Молекулярные диаграммы 4-амино-1,2,4-триазола и бромида 1-метил-4-амино-1,2,4-триазола

По сравнению с 4-АТР наблюдается увеличение всех длин связей в цикле, что свидетельствует о снижении ароматичности соединения.

Увеличение длин связей соединения (I) C^5-N^1 и C^5-N^4 происходит, так как атом C^5 более всего координирован с ионом брома рис. 5

Рис. 5. Длины связей (Å) и валентные углы (град) в дибромиде бис(4-амино-1,2,4-триазол-1-ил)метана

Геометрия аминогруппы и длина связи N⁴–N⁶ не претерпевают изменений, однако аминогруппа значительно выходит из плоскости кольца (угол между плоскостью кольца и связью N–N составляет 27-28°).

Таким образом, анализ квантовохимических методов расчетов молекул показал возможности и ограничения и выделил MNDO, AM1 и PM3 как наиболее адекватные для расчетов аминокетолов и их производных. Методом MNDO рассчитаны возможные структуры новых бис(4-амино-1,2,4-триазолил)алканов и их термодинамические функции, что позволит далее сделать вывод о реакционной способности.

2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АМИНОАЗОЛОВ

С целью получения новых соединений с большей, чем монозамещенные азолы активностью использованы в качестве исходных амино-1,2,4-триазолы и 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразол со значительным содержанием азота в молекуле.

Алкилирование аминоазолов дигалогеналканами изучено недостаточно. Поэтому для уточнения схемы взаимодействия факторов, влияющих на скорость реакции и составления модели алкилирования на примере 4-АТР проведено исследование ее кинетики.

2.1. Кинетика взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном в водном диметилформамиде

Решение поставленных задач нам представлялось возможным с помощью экспериментальных кинетических исследований и квантовохимических данных по строению и распределению электронной плотности производных 1,2,4-триазола. В теоретическом плане взаимодействие анионов гетероциклических соединений с галоген алкилами и другими алкилирующими агентами в настоящее время рассматривается с позиций классического S_N2 механизма реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Общие теоретические положения и факторы, определяющие нуклеофильную реакционную способность, рассмотрены в монографиях [53]-[57].

Наиболее интересные расчетные результаты были получены при анализе влияния эффектов растворителя на энергетический профиль S_N2 реакций в воде и органических растворителях, выполненные с использованием современных статистических методов моделирования растворов. На рис. 6 приведен энергетический профиль реакции $Cl^- + CH_3Cl = ClCH_3 + Cl^-$ в газовой фазе, воде и диметилформамиде, взятый из монографии [36].

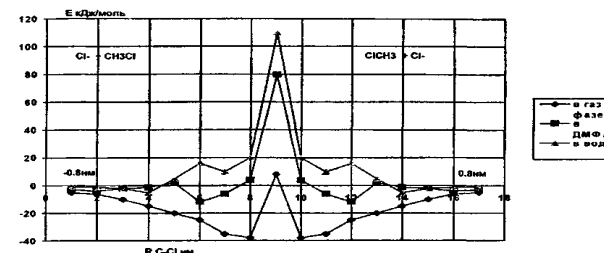


Рис. 6. Энергетический профиль реакции $Cl^- + CH_3Cl = ClCH_3 + Cl^-$ в газовой фазе, в воде, в ДМФА [36].

Реакция в газовой фазе характеризуется наличием минимума внутренней энергии, который оценивается глубиной примерно в 20 кДж/моль и соответствует двухстадийному механизму. При переходе к водному раствору наблюдаются значительные изменения в характере энергетической кривой, которые проявляются в сглаживании данного минимума и, по-видимому, к изменению кинетики взаимодействия.

Можно предположить, что при проведении реакции в водной среде отсутствует стабильный предреакционный комплекс и она описывается согласованным механизмом. Энергетический профиль реакции в ДМФА близок к газовой фазе, что дает основание предположить образование предреакционных ион-дипольных комплексов нуклеофил - ДМФА и механизм взаимодействия описывается двухстадийной схемой.

Двухстадийный механизм реакции нуклеофильного замещения был привлечен и авторами работы [58] для описания взаимодействия при алкилировании тетразолат-анионов диметилсульфатом в ацетонитриле.

4-АТР можно рассматривать как амбидентную нуклеофильную молекулу, где в качестве нуклеофильных центров выступают атомы азота гетероциклического кольца пиридинового типа или атом аминогруппы, при этом возможно образование четвертичных солей триазолия или аммония.

Нами установлено, что алкилирование 4-АТР приводит исключительно к образованию продуктов алкилирования по атому азота гетероциклического кольца, а именно четвертичных солей 1,2,4-триазолия. В этом отношении реакцию алкилирования 4-АТР можно рассматривать как частный случай реакции Меншуткина, когда нуклеофильная реакционная способность в основном определяется относительной основностью атомов азота. В связи с этим 4-АТР представляется удобной моделью как для квантово-химических расчетов, так и для экспериментальной оценки относительной реакционной способности атомов азота гетероциклического кольца и аминогруппы.

2.1.1. Кинетика алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном в водном диметилформамиде

Для определения вида кинетического уравнения, характеризующего реакцию, методом начальных скоростей были определены порядки реакции по каждому из реагентов. Начальная скорость определялась графически по тангенсу угла наклона касательной к кинетиче-

ской кривой расходования реагентов в начальный момент времени. При варьировании численных значений начальных концентраций наблюдалась линейная зависимость логарифма скоростей от логарифмической функции начальных концентраций с тангенсом угла близким к единице. Первый порядок по каждому из реагентов соблюдается, о чем свидетельствуют расчеты константы скорости по кинетическому уравнению второго порядка, которые сохраняют свое постоянство в пределах ошибки эксперимента до 70-80 % превращения.

В табл. 9 представлены результаты расчета значений константы скорости второго порядка при разных мольных соотношениях реагентов (100 °С). На рис. 7 приведены кинетические кривые накопления бромид-иона в ходе алкилирования 4-АТР 1-бромбутаном в ДМФА при 100 °С.

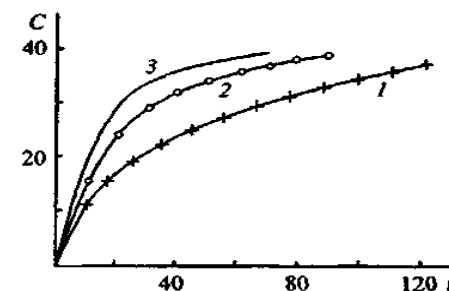


Рис. 7. Кинетические кривые накопления бромид-иона в реакции алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1-бромбутаном. С - концентрация (мг·мл⁻¹), t - время (мин). Концентрации 4-АТ(моль·л⁻¹): 1 - 0,52, 2 - 0,54, 3 - 0,49. Концентрация 1-бромбутана (моль·л⁻¹): 1 - 0,49, 2 - 0,78, 3 - 1,32.

Таблица 9

**Константы скорости второго порядка реакции
алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1-бромбутаном**

№ про- бы	Концентрация бромид-иона				Концентрация бромид-иона				Концентрация бромид-иона			
	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²
Cат=0.52 моль/л, Cб=0.49 моль/л					Cат=0.54 моль/л, Cб=0.78 моль/л				Cат=0.49 моль/л, Cб=1.32 моль/л			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0	0	0		0	0	0		0	0	0	
2	10	11.56	0.144	8.13	10	16.77	0.211	7.98	10	22.59	0.282	7.34
3	20	18.11	0.226	8.27	20	24.90	0.311	8.02	20	31.14	0.389	7.19
4	30	21.85	0.273	8.02	30	29.06	0.361	7.68	30	35.50	0.443	7.36
5	40	24.06	0.305	7.50	40	32.13	0.403	7.73	40	38.05	0.475	7.94
6	50	26.37	0.329	7.74	50	34.10	0.421	7.69	50	38.60	0.482	7.22
7	60	28.22	0.352	7.98	60	36.00	0.454	8.19	60	39.40	0.492	7.76
8	70	29.34	0.336	7.86	70	37.02	0.463	8.22	70	39.60	0.495	7.36
9	80	30.52	0.381	8.02	80	37.60	0.471	8.03				
10	90	31.64	0.395	8.35	90	38.00	0.475	7.76				
	Kcp			7.98				7.92				7.45
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0	0	0		0	0	0		0	0	0	
2	10	19.36	0.242	7.69	10	17.41	0.217	8.46	10	20.11	0.251	8.18

Продолжение табл. 9

3	20	27.97	0.350	7.73	20	24.90	0.311	8.02	20	27.35	0.341	7.32
4	30	31.87	0.398	7.23	30	28.64	0.357	7.36	30	32.21	0.402	7.47
5	40	35.06	0.437	7.52	40	32.01	0.400	7.63	40	35,50	0.443	7.99
6	50	36.87	0.460	7.70	50	34.06	0.425	7.59	50	37.06	0.462	7.87
7	60	38.12	0.475	8.03	60	35.60	0.445	7.75	60	38.43	0.479	7.58
8	70	38.51	0.479	7.89	70	36.31	0.454	7.36	70	38.84	0.484	7.51
9	80	38.82	0.482	7.15	80	37.30	0.466	7.58	80	39.10	0.488	7.80
10	90	39.24	0.489	7.63	90	38.02	0.475	7.76	90	39.32	0.491	7.54
11	100	39.60	0.495	7.84	100	38.51	0.481	7.87	100	39.50	0.493	7.40
	Кср			7.64				7.74				7.67

Из зависимости константы скорости второго порядка реакции алкилирования от температуры были рассчитаны по уравнению Аррениуса и Эйринга активационные параметры, которые приведены в табл. 10

Таблица 10

**Активационные параметры реакции алкилирования
4-амино-1,2,4-триазола 1-бромбутаном**

				$\Delta E_{\text{акт}}$		$\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}}$	ΔS°
1	2	3	4	5	6	7	8
Температура	80 °C	90 °C	100 °C	(кДж/ моль)	LgA	(кДж/ моль)	(Дж/ мольК)
$K, \text{моль} / (\text{л} \cdot \text{мин}) \cdot 10^2$	1.92	3.36	7.62	72.08	5.69	67.84	-146.3

Таким образом, первый порядок исследуемой реакции по каждому из реагентов и общий второй порядок, а так же высокое отрицательное значение энтропии активации свидетельствуют о протекании

реакции алкилирования по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения.

Отработка методики кинетического эксперимента показала существенные недостатки использования диметилформамида, которые обусловлены низкой растворимостью продуктов алкилирования в чистом растворителе и невозможностью проведения реакции в гомогенных условиях при определенных концентрациях соли в течение всего эксперимента.

Установлено, что наиболее оптимальным по физико-химическим свойствам является состав растворителя ДМФА: H_2O в объемном соотношении 4:1, в котором достаточно высока растворимость реагентов, реакция протекает в гомогенных условиях в широком интервале концентраций реагирующих веществ и в течение приемлемого для проведения эксперимента времени.

Исследование влияния этого состава растворителя на протекание реакции алкилирования показало, что увеличение объемного соотношения ДМФА: H_2O приводит к некоторому увеличению скорости. В табл. 11 и 12 приведено значение константы скорости алкилирования 4-АТР в смеси ДМФА: вода (4:1) при 100 °С.

Таблица 11

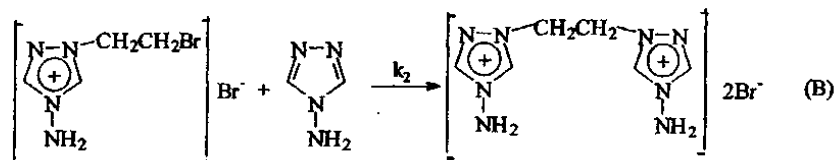
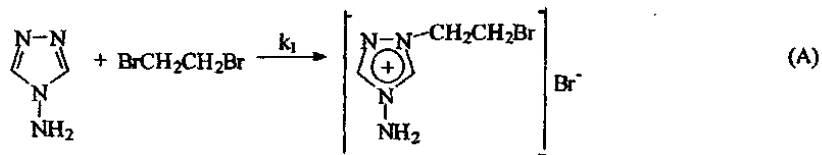
**Константы скорости реакции алкилирования
4-амино-1,2,4-триазола в смеси ДМФА: вода (4:1) при 100 °С**

№ пробы	Концентрация бромид-иона				№ пробы	Концентрация бромид-иона			
	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²		t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²
	Cат=0.58 моль/л, Cб=0.56 моль/л.					Cат.58 моль/л, Cб=0.56 моль/л.			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	8	11.18	0.139	9.67	8	36	25.06	0.313	9.28
2	12	14.08	0.176	9.03	9	40	25.92	0.324	9.16
3	16	16.54	0.208	8.87	10	44	26.80	0.335	9.19
4	20	19.04	0.238	9.05	11	48	27.68	0.346	9.32

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	24	20.70	0.258	8.91	12	60	29.50	0.368	9.32
6	28	22.54	0.281	9.19					
7	32	23.94	0.299	9.28	Кср				9.19
№ про бы	Сат=0.53 моль/л, Сб=0.81 моль/л.				Сат=0.49 моль/л, Сб=1.02 моль/л.				
	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²	t, мин	C ¹	C ²	K·10 ²	
1	10	17.92	0.224	8.85	10	20.35	0.254	8.34	
2	20	27.20	0.341	9.83	20	30.98	0.368	10.01	
3	30	32.45	0.405	10.6	30	36.67	0.458	12.48	
4	40	36.86	0.460	14.6	40	40.83	0.510		
5	50	40.64	0.508						

Использование водного ДМФА и высоких температур незначительно осложняло реакцию алкилирования возможностью протекания гидролиза 1-бромбутана. Гидролиз 1-бромбутана значительно сказывался при высоких мольных соотношениях; алкилирующий агент: 4-АТР при степенях превращения более 60 %, поэтому в водно-диметилформамидном растворе реакцию проводили до 50-60 % степени превращения.

В аналогичных условиях были получены кинетические кривые накопления бромид-иона при алкилировании 4-АТР 1,2-дибромэтаном. Исходя из ранее полученных данных, общую кинетическую схему процесса алкилирования 4-АТР 1,2-дибромэтаном можно представить как систему последовательно-параллельных реакций второго порядка (А), (В), при этом в схему образования бромид-иона необходимо включить параллельную реакцию (С).



I-IV



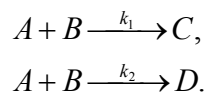
Так как полученные экспериментальные данные включали в себя только кинетические кривые накопления конечного продукта - бромид-иона, то для расчета констант скоростей отдельных стадий K_1 и K_2 необходимо было использовать математические методы обработки результатов для системы двух последовательно-параллельных реакций. В связи с этим нами был проведен анализ математических методов и схем расчета систем последовательно-параллельных реакций:

1. Математические методы расчета констант скоростей последовательно-параллельных реакций второго порядка.

Математический анализ системы n линейно-независимых дифференциальных уравнений для типичной схемы последовательно-параллельного процесса рассмотрено ранее. Решение системы дифференциальных уравнений требует введения безразмерных переменных, которое приводит к достаточно сложному математическому выражению зависимости константы скорости второго порядка от концентрации исходных реагентов и времени.

2. Метод численного дифференцирования

В работе рассмотрены математические методы анализа экспериментальных кинетических данных для расчета констант скоростей второго порядка двух последовательно-параллельных реакций. Схема химических уравнений последовательно-параллельного процесса и уравнений скоростей описывается следующими уравнениями:



Константы скорости k_1 и k_2 могут быть вычислены из экспериментальных кинетических данных по следующим формулам:

$$K_2 = -\frac{\Phi_i + K_1 \cdot b \cdot e^{-K_1 \theta_i}}{X_i - 2 \cdot b \cdot e^{-K_1 \cdot \theta_i} - (a - 2 \cdot b)},$$

$$K_1 = -\left(\frac{d \ln x}{dt}\right)_{t=t_i} \cdot b^{-1},$$

где a, b – начальные концентрации исходных реагентов (моль/л.),
 x – текущая концентрация реагента А (моль/л.),

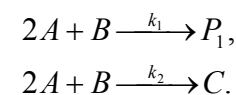
переменная $\theta_i \int_0^{t_i} x_i \cdot dt \text{ (л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \text{)}$

переменная $\Phi_i = \left(\frac{d_0 \ln x}{dt}\right)_{t=t_i} \text{ (с}^{-1} \text{)}$

Таким образом, для метода численного дифференцирования необходимо предварительный расчет из экспериментальных кинетических кривых соответствующих интеграла ξ_i дифференциала \hat{O}_i , численным или графическим методом. Обычно даже незначительные погрешности в определении этих величин, в особенности дифференциала \hat{O}_i , приводят к большим ошибкам в определении констант скоростей.

3. Метод графического интегрирования

Метод графического интегрирования может быть использован при стехиометрических соотношениях реагентов. Последовательно-параллельный процесс в схеме графического интегрирования описывается следующей системой уравнений:



Значения констант скоростей отдельных стадий k_1 и k_2 могут быть вычислены по уравнениям:

$$K_1 = \frac{2 \cdot \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) / t \right]_{t=0}}{C_A^0},$$

$$K_2 = \frac{\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) + K_1 \cdot C_A^0 \cdot \int_0^t \alpha dt - \frac{K_1 \cdot C_A^0 \cdot t}{2}}{C_A^0 \left[K_1 \cdot C_A^0 \cdot \int_0^t dt \cdot \int_0^t (1-\alpha)^2 dt - \int_0^t \alpha dt \right]},$$

где $\alpha = 2 \cdot (x + y) / C_A^0$

Обычно значения соответствующих интегралов, входящих в уравнение, определяются методом графического интегрирования.

4. Методы численного дифференцирования и графического интегрирования в работе были несколько модифицированы. Авторами при проведении математического анализа кинетических кривых накопления хлорид-иона для процесса алкилирования диметилгидразина 1,2-дихлорэтаном было показано, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной функцией вида $C_i = a \cdot t_i^b$, где a и b – постоянные.

Используя соотношение $x_i = A_0 - a \cdot t_i^b$, авторы расчетов дифференциалов и интегралов, входящих в уравнения, применяют следующие аналитические выражения:

$$\theta_i = \int_0^{t_i} x_i \cdot dt = \int_0^{t_i} (A_0 - a \cdot t_i^b) \cdot dt = t_i \left(A_0 - \frac{C_i}{b+1} \right),$$

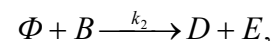
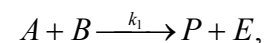
$$\Phi_i = \left(\frac{d_0 \ln X}{dt} \right)_{t=t_i} = \frac{dx}{x \cdot dt} = \frac{b \cdot C_i}{x_i \cdot t_i},$$

$$I_i = \int_0^{t_i} a_i \cdot dt = \frac{C_i \cdot t_i}{A_0 \cdot (b+1)} = \frac{a_i \cdot t_i}{b+1},$$

$$\Phi_i = \int_0^{t_i} dt \int_0^{t_i} (1-a)^2 dt = t_i^2 \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{2 \cdot a_i}{(b+1) \cdot (b+2)} + \frac{a_i^2}{(2b+1) \cdot (2b+2)} \right].$$

4. Метод отношения времени Фроста и Швемера

Анализ системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику последовательно-параллельных реакций:



показал, что система имеет точное решение только при определенных дискретных значениях $k_1 : k_2 = 2, 3, 4, \dots$

Этими авторами было установлено, что отношение времен протекания реакции до двух фиксированных степеней превращения зависит лишь от k_1 / k_2 .

Константа скорости k_1 однозначно связана со вспомогательной величиной t следующим уравнением:

$$\tau = B_0 \cdot K_1 \cdot t = \frac{1-k}{1-2 \cdot k} \cdot \int_{\beta}^1 \frac{d\beta}{\beta^2 \cdot [1 + (1/(1-2 \cdot k)) \cdot \beta^{k-1}]},$$

где B_0 – начальная концентрация вещества В; $k = k_2 / k_1$; $b = [B] / [B_0]$.

Фрост и Швемер теоретически рассчитали величины отношения времен для значений k_1 / k_2 в интервале от 2 до 0, а также величины t .

Математическая обработка результатов кинетических экспериментов была проведена на IBM-PC-486 DX4-120 с использованием написанных компьютерных программ для метода численного дифференцирования и метода графического интегрирования.

Набор экспериментальных данных в виде кинетических кривых был получен с определенной погрешностью, поэтому при математической обработке экспериментальных результатов было решено провести аппроксимирующую кривую, которая не проходит через экспериментальные точки, но в то же время отражает исследуемую зависимость и сглаживает возможные выбросы за счет погрешности эксперимента. Для этого был использован метод наименьших квадратов (МНК), который основан на построении аппроксимирующей функции y (x) из условия минимума величины Q – суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{i=0}^n [y(x_i) - f(x_i)]^2.$$

В нашем случае аппроксимация экспериментальной кинетической зависимости производилась степенным полиномом, который позво-

ляет легко вычислять первую и вторую производную анализируемой функции в любой точке кривой.

Нами была также использована программа расчета констант скоростей второго порядка методом численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетическую схему алкилирования 4-АТР 1,2-дибромэтаном (А), (В), (С). В основе программы положено условие, что интеграл от экспериментальной кинетической кривой накопления бромид-иона в пределах интегрирования от 0 до t является функцией двух переменных k_1 и k_2

$$I_t = \int_0^t F(x)dt = f(k_1, k_2).$$

В связи с этим алгоритм расчета состоял в следующем: программа вычисляла интегральную площадь под экспериментальной кинетической кривой накопления бромид-иона, рассчитывала массив значений величин I_t методом численного интегрирования системы дифференциальных уравнений при различных значениях k_1 и k_2 и определяла значение k_1 и k_2 , которые наилучшим образом описывают кинетику накопления бромид-иона. За критерий оценки принималась величина суммы среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных значений C_i (расч.) и C_i (эсп.).

На рис. 8 показаны кинетические кривые расходования исходных (1,2), накопления бромид-иона (3), промежуточных (4) продуктов, рассчитанных методом численного интегрирования по сравнению с экспериментальной кривой накопления бромид-иона.

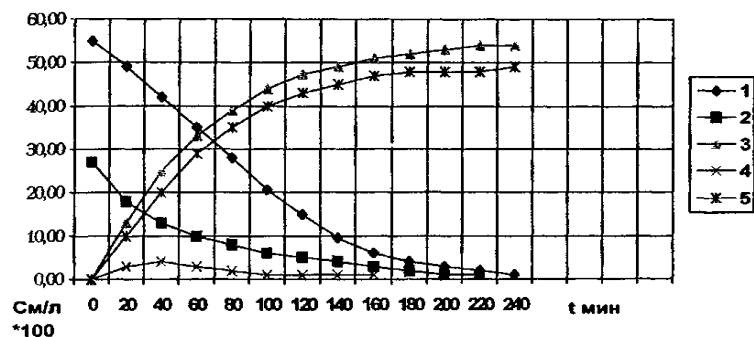


Рис. 8. Расчетные кинетические кривые расходования исходных, промежуточных и конечных продуктов и накопления бромид-иона (начальные концентрации $C_{ат}=0.56$ моль/л, $C_{дб}=0.27$ моль/л. ($K_1=0.039$ моль/л • мин, $K_2=0.028$ моль/л • мин)

В табл. 12 приведены результаты расчетов констант скоростей K_1 и K_2 для реакции алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола, выполненных с помощью разных математических схем. Результаты расчетов констант скоростей K_1 и K_2 получены как среднее значение при расчете 5-6 кинетических кривых, снятых при различном мольном соотношении амин/алкилирующий агент.

Достаточная сходимость экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о правильности выбранной кинетической схемы реакции алкилирования 4-амино- 1,2,4-триазола 1,2-дибромэтаном. Математическая обработка проведена для констант скоростей при разных температурах и полученные значения использованы для расчета активационных параметров (табл. 13,14).

Таблица 12

Константы скоростей K_1 и K_2 реакции алкилирования 4-амино- 1,2,4-триазола 1,2-дибромэтаном

Методы расчета констант скоростей	ТЕМПЕРАТУРА 100 °С	
	K_1 , моль/(л·мин) · 10 ²	K_2 моль/(л·мин) · 10 ²
1	2	3
Численное дифференцирование	2.75±0.30	2.60±0.35
Графическое интегрирование	3.04±0.24	2.87±0.37
Отношения времени	2.68±0.37	2.65±0.28
Численное интегрирование	2.96±0.18	2.72±0.32

Таблица 13

Константы скоростей первой и второй стадий алкилирования 4-амино- 1,2,4-триазола 1,2-дибромэтаном (метод численного интегрирования)

Температура, °С	T=70		T=80		T=90		T=100	
K , моль/л·мин · 10 ²	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
	0.50±0.01	0.39±0.01	0.97±0.07	0.83±0.08	1.81±0.25	1.50±0.19	2.96±0.18	2.72±0.32

Таблица 14

**Активационные параметры реакции
4-амино-1,2,4-триазола с 1,2-дибромэтаном в
водном диметилформамиде**

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ		
	1-я стадия	2-я стадия
$\Delta E_{\text{акт}}$, кДж/моль	63.3	68.6
LgA	5.65	6.26
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, кДж/моль	57.1	62.4
ΔS^{\ddagger} , Дж/(моль·К)	-148.7	-135.1

Таким образом, кинетические параметры реакции взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном позволили установить как общие критерии, характерные для S_N2 -реакций, так и различие в реакционной способности 1-бромбутана и 1,2-дибромэтана:

- нуклеофил участвует в стадии, определяющей скорость реакции, которая описывается по кинетическому закону второго порядка,
- активационные параметры взаимодействия характеризуются высокими отрицательными значениями энтропии активации, которые свидетельствуют о значительных пространственных требованиях к переходному активационному комплексу и стерических затруднениях, связанных с его образованием;

- электроноакцепторные заместители, в общем, несколько ускоряют S_N2 -реакции [57], поэтому можно было ожидать, что константа скорости первой стадии алкилирования 4-АТР 1,2-дибромэтаном будет больше константы скорости второго порядка реакции 4-АТР с 1-бромбутаном, тогда как экспериментальные данные показали обратное соотношение констант скоростей;

- аналогичное соотношение можно было предположить и для значения констант скоростей первой и второй стадий реакции алкилирования 4-АТР 1,2-дибромэтаном, так как катион 4-АТР явля-

ется более электроноакцепторным заместителем, чем атом брома, однако, нами получены обратные результаты.

В работе [59] приведены данные кинетических исследований реакции алкилирования N,N-диметилгидразина 1,2-дихлорэтаном, которая описывается аналогичной кинетической схемой. Сравнение кинетических и активационных параметров алкилирования 4-АТР 1,2-дибромэтаном с рассчитанными в работе [59] данными показывает, что для этих реакций наблюдаются близкие закономерности. Так, активационные параметры реакции алкилирования 1,2-дихлорэтаном составляют $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ (кДж/моль)=45-70, ΔS° (Дж/(моль·К))=(-130) - (-200), а константы скорости первой и второй стадии близки. В указанной работе не обсуждается механизм замещения галогена в 1,2-дихлорэтано, а только констатируется факт, что схема взаимодействия нуклеофильного замещения соответствует S_N2 -реакции.

В связи с этим нам представлялось необходимым более детально рассмотреть схему нуклеофильного замещения галогена в производных этана и обсудить отмеченные в работе [59] закономерности. Так как S_N2 -реакции чувствительны к пространственному влиянию, то нами рассмотрена конформационная таутомерия 1,2-дигалогенэтана.

2.1.2. Конформационная таутомерия 1,2-дихлорэтана

Известно, что 1,2-дихлорэтан описывается таутомерным гош-транс-равновесием, причем разность внутренней энергии конформеров невелика и по данным квантовохимических расчетов оценивается в 2.1-4.2 кДж/моль. Относительная устойчивость транс- и гош-конформаций жидкого 1,2-дихлорэтана при температуре 25°C приведена в табл. 15.

Таблица 15

Относительная устойчивость транс- и гош- конформаций жидкого 1,2-дихлорэтана при 25°C [35]

% транс-формы (газ)	% транс-формы (жидкость)	Кравн. (газ)	Кравн. (жидкость)
1	2	3	4
77±2	35±4	0.30±0.03	1.86±0.30

В монографии [55] приведены многочисленные примеры исследования влияния среды на положение конформационного равновесия, выполненные с помощью квантовохимических и статистических методов (ММК, ММД) и проведена оценка влияния энергии сольватации на данные равновесия.

Следует остановиться на основном выводе квантовохимических и статистических методов: относительная устойчивость конформаций полярных молекул в полярных растворителях определяется в основном электростатическими взаимодействиями, причем, только микроскопическое описание молекул позволяет установить истинные причины стабилизации тех или иных конформаций.

Из приведенных в табл. 15 данных видно, что в жидкой фазе увеличивается количество более полярной гош-конформации, которая может стабилизироваться за счет максимального электростатического взаимодействия как с молекулами полярного растворителя, так и в молекулярных димерах 1,2-дихлорэтана (ДХЭ).

На рис. 9 приведены примеры возможных димеров ДХЭ в порядке увеличения их стабильности, которые обуславливают стабилизацию гош-конформации.

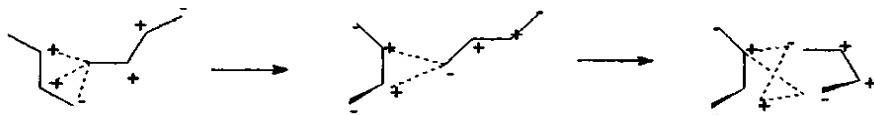


Рис. 9 Димеры 1,2-дихлорэтана

Все вышеизложенное в полной мере можно отнести и к конформационному равновесию 1,2-дибромэтана (рис. 10).

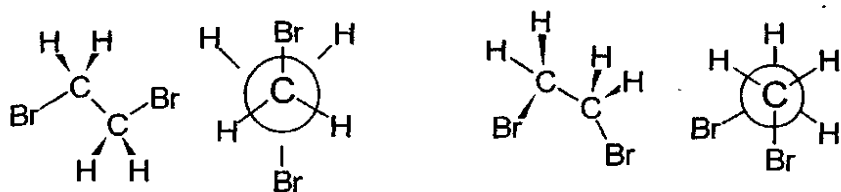


Рис. 10 Транс- и гош- формы 1,2-дибромэтана

<i>транс-</i>	$\Delta H_{обр}^{\circ} = -56.9 \text{ кДж/моль}$	<i>гош-</i>	$\Delta H_{обр}^{\circ} = -52.0 \text{ кДж/моль (MNDO)}$
	$\Delta H_{обр}^{\circ} = -14.6 \text{ кДж/моль}$		$\Delta H_{обр}^{\circ} = -10.2 \text{ кДж/моль (PM3)}$

Исходя из геометрических параметров молекулярных структур транс- и гош-формы 1,2-дигалогенэтана, можно предположить, что стерические затруднения образованию переходного активационного комплекса для транс-структуры будут велики из-за взаимодействия с β -замещенным атомом галогена, имеющим неподеленные электронные 3p-, 4p- пары (рис. 11):



Рис. 11. Стерические затруднения при взаимодействии транс-формы 1,2-дибромэтана с 4-амино-1,2,4-триазолом

Влияние β -заместителей в $R-CH_2-CH_2-X$ на S_N2 -реакционную способность достаточно ярко иллюстрируют литературные данные, приведенные в табл. 16, которые показывают влияние эффекта поля атома галогена на фронтальную атаку реакционного центра.

Таблица 16

Влияние β -заместителей в $R-CH_2-CH_2-X$ на S_N2 -реакционную способность (относительные скорости при $K=1$ для CH_3-CH_2-X)

C_6H_5S , 25°C	$R-CH_2-CH_2-X$					
в метаноле	H	CH_3	C_2H_5	F	Cl	Br
K	1	0.66	0.69	0.19	0.21	0.19

В реакции алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1,2-дибромэтаном достаточно ярко проявляются пространственные эффекты затруднения образования переходного комплекса β -замещенным ато-

мом галогена. Стерические эффекты влияния β -заместителей проявляются еще в большей мере на второй стадии реакции для промежуточного продукта алкилирования.

Таким образом, кинетические данные по реакционной способности 1,2-дигалогенэтанов с 4-АТР и N,N-диметилгидразином [59], у которых атом азота пиридинового типа выступает в качестве нуклеофильного агента и данные, приведенные в работе [55] показывают, что стерические эффекты β -заместителя доминируют над электронными свойствами.

2.2. Схема алкилирования

Классический механизм S_N2 -реакций замещения рассматривается с позиций построения поверхности потенциальной энергии реакции, когда положение нуклеофила, реакционного центра и уходящей группы описывается трехцентровым взаимодействием, при котором путь реакции является функцией одной переменной – расстояния нуклеофил-реакционный центр и уходящая группа-реакционный центр. В этом случае переходное состояние описывается трехцентровой молекулярной орбиталью, образованной из одной АО центрального атома углерода и АО нуклеофила и уходящей группы и достигается при переходе атома углерода в sp^2 -гибридное состояние. АО нуклеофила и уходящей группы приобретают характер $2p$ -АО. Участвующие в реакции орбитали могут максимально перекрываться в переходном состоянии только при фронтальной атаке нуклеофила, когда все три группы атомов лежат на одной прямой. Полностью симметричное перекрывание является, по-видимому, идеальным случаем, которое соответствует S_N2 -замещению. Трехцентровая молекулярная орбиталь типа p - δ -связи предполагает "неклассическое допущение", когда нуклеофил и уходящая группа связаны с атомом углерода формально с помощью одного электрона.

В представленной выше схеме образования переходного состояния S_N2 -замещения является достаточно упрощенной и не включает рассмотрение влияния растворителя и ряда других факторов на нуклеофильную реакционную способность. Общие теоретические вопросы S_N1 и S_N2 реакции сформулированы и признаны уже многие годы, и являются классическим случаем, когда картина дополняется новыми примерами. Одним из общетеоретических принципов, который достаточно широко используется для оценки переходного состояния, является принцип Белла-Эванса-Поляни:

чем более экзотермична реакция, тем ближе структура переходного состояния к структуре реагентов.

Использование этого принципа позволяет предположить, что структура переходного состояния исследуемой реакции ближе к структуре конечных продуктов и, следовательно, имеет характер иона карбония.

В связи с этим предположением мы попытались построить качественную картину некоторых точек на поверхности потенциальной энергии реакции замещения, используя ранее полученные квантово-химические данные, на примере гош-формы 1,2-дибромэтана.

На рис. 12 представлены данные расчета электронной плотности молекулы 4-амино-1,2,4-триазола, выполненные методом РМЗ, которые описывают молекулу с большим разделением заряда и дипольным моментом (5.60Д).

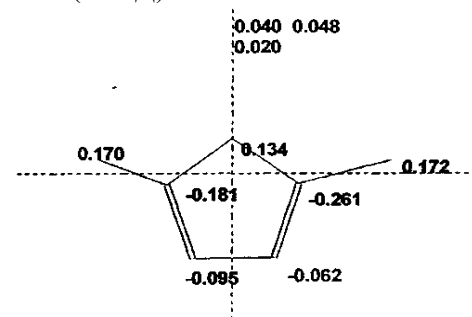


Рис. 12. Распределение электронной плотности в молекуле 4-амино-1,2,4-триазола (РМЗ)

Расчет сродства атомов азота 4-амино-1,2,4-триазола к протону, позволил установить, что атомы азота пиридинового типа обладают наибольшим значением электронной плотности и являются более основными по сравнению с другими атомами гетероциклического кольца. Поскольку присоединение протона к основанию можно рассматривать как нуклеофильную атаку, то можно ожидать параллельности между нуклеофильностью атомов азота и их основностью.

Таким образом, квантовохимические подходы к оценке нуклеофильности отдельных атомов азота показывают, что атом пиридинового типа является наиболее основным и, по-видимому, наиболее нуклеофильным, что согласуется с экспериментальными результатами.

Квантовохимические расчеты молекулярной структуры 1,2-дигалоидэтана показывают поляризацию связи С-Гал по типу $C^{+\delta}-Br^{-\delta}$, при этом высшая занятая молекулярная орбиталь является 5-типа (связывающая) с sp^3 -рГал., а низшая свободная молекулярная орбиталь δ^* (разрыхляющая) с sp^3 -рГал.

Расчет электростатического потенциала и зарядовое распределение электронной плотности для молекул 4-АТР и 1,2-дибромэтана однозначно определял фронтальную атаку нуклеофильного гетероциклического кольца на электрофильную sp^3 -гибридизованную орбиталь углерода, причем гош-конформер характеризуется минимальными стерическими затруднениями.

Оценку энергии молекулярного взаимодействия 4-АТР и 1,2-дибромэтана нам представлялось целесообразным провести в рамках теории возмущений [60].

Принимая во внимание высокий дипольный момент 4-амино-1,2,4-триазола, можно предположить, что основной вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносит электростатическое диполь-дипольное взаимодействие, а энергетический барьер связан с частичной десольвацией реагентов. Дальнейшее движение реакционного комплекса вдоль координаты реакции, вероятно, во многом будет определяться взаимодействием молекулярных орбиталей и их энергией.

На основании теории возмущений можно предположить, что главные взаимодействия должны возникать между высшей занятой орбиталью (ВЗМО) 1,2-дибромэтана и низшей вакантной МО (НВМО) 4-амино-1,2,4-триазола.

Взаимодействия такого рода велики, если МО близки друг к другу по энергии. В соответствии с теорией Купмана энергии ВЗМО и НВМО молекулы равны потенциалу ионизации со знаком минус или сродству к электрону, соответственно. Таким образом, взаимодействия будут велики, если алкилирующий агент имеет низкий потенциал ионизации, а нуклеофил имеет высокое электронное сродство, или наоборот.

Таким образом, анионы 1,2,4-триазола, обладающие более низкими потенциалами ионизации, представляются как более сильные, чем галогенидионы, нуклеофильные реагенты.

2.3 Алкилирование amino-1,2,4-триазолов

Поскольку очевидно, что именно аминоксольный фрагмент играет основную роль в свойствах новых БАЛ, то нами обсуждаются структурные и физико-химические свойства известных соединений.

2.3.1. Физико-химические свойства аминоазолов

Сведения о физико-химических свойствах, строении и реакционной способности 1,2,4-триазолов и 5-аминотетразола обобщены в ряде обзоров [1], [61]-[68].

Введение электронодонорной NH_2 -группы в С-3(5) положение триазольного цикла существенно изменяет геометрическую и особенно электронную конфигурацию молекулы симм-триазола [69] (рис. 13).

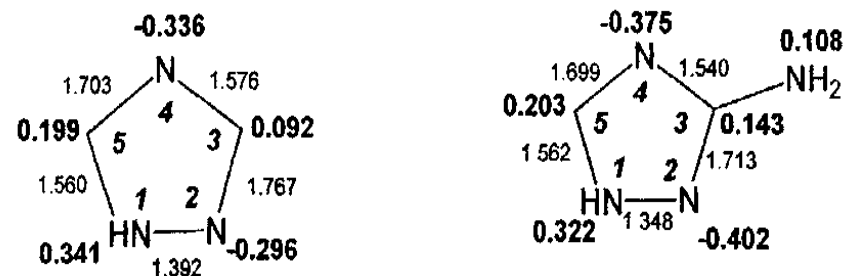


Рис. 13 . Электронные заряды и порядки связей молекул 1,2,4-триазола и 5-амино- 1,2,4-триазола [69]

Введение аминогруппы в положение 5 тетразольного кольца повышает дипольный момент 5-АТ по сравнению с триазолом и понижает кислотность [66].

За счет увеличения электронной плотности на атомах азота N(2) и N(4) основность аминотетразолов существенно повышается [70], [71].

Среди других азотсодержащих гетероциклов триазол отличается максимальным значением дипольного момента (5.1 Д), высокой энтальпией образования (236.3 кДж/моль), наивысшей кислотностью (рКа - 4.9 в воде) и самой низкой основностью (рКвн+ - 3.0) [72]. Введение аминогруппы в 5 положение кольца повышает дипольный момент до 5.71 Д и понижает кислотность (рКа - 5.93 в воде) [67].

Таблица 17

**Физико-химические свойства
амино-1,2,4-триазолов и 5-аминотетразола**

Соединение	Т пл., °C	Растворимость, % масс		$\Delta H_{обр}^0$, кДж/ моль	Кислот- ность в воде	Основ- ность в воде, $pK_{вн}^+$
		в воде	в др. раствори- телях			
1	2	3	4	5	6	7
1,2,4- триазол	120-121 [73]	50 (20 °C) [77]	хор. в эт., ма- ло- в хлф., эф., бзл.	109 [75]	10.26 [76] 10.10 [1] 10.04 [61]	2.27; 2.19 [76] 2.19 2.45 [61] 2.55 [62] 2.98 [59]
4-АТР	76-77 [61] 82- 83 [73]	хор.	хор. в эт., ац., мало - в хлф., петр.эф., бзл., эф.			3.23 [58]
5-АТР	152-153 [78] 156-157 [79]; 159 [61,72]	23 (23°C) [73]	(75°C)- в эт., хор. в хлф., мало-в эф., ац., ЭА	77 [79]	11.08; 11.25 [76]	4.04; 4.17 [76] 4.17 [61] 4.50 [77]
5-АТ	206-207 [80]	хор. вода [80]	мало в эф., ац. [66]	77 [79]	5.93 [66] 6.03 [67]	1.82 [66]

- эт.-этанол, хлф. - хлороформ, эф. - эфир диэтиловый, бзл. -бензол, ац. - ацетон, петр.эф. - петролейный эфир, ЭА - этилацетат.

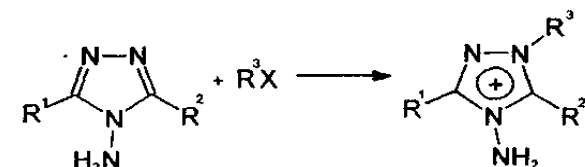
2.4. Кватернизация 4-амино- 1,2,4-триазола

Реакция, ведущая к образованию четвертичных солей называемая кватернизацией, состоит в донорно-акцепторном взаимодействии легко доступной sp^2 -электронной пары азогруппы с электрофильным агентом (в данном случае с ионами карбония).

Кватернизация - типичная реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 (если рассматривать алкилирующий агент в качестве субстрата). Установлено, что при алкилировании структура переходного комплекса в большей степени приближается к исходным реагентам, чем к четвертичной соли [53]. Так как исходные состояния нейтральны, а в переходном состоянии происходит разделение разноименных зарядов ($Y^{\delta+} \dots R \dots X^{\delta-}$), то, следовательно, увеличение полярности растворителя должно приводить к увеличению скорости реакции.

Четвертичные соли азолов обычно получают действуя на гетероциклическое основание алкилбромидом или алкилиодидом в подходящем растворителе или без него. Выбор температуры реакции определяется скоростью процесса. Скорость алкилирования значительно замедляется с ростом длины алкильной цепи [53].

Алкильный заместитель в реакциях кватернизации присоединяется так, чтобы сделать максимальной дистанцию между заместителями при различных атомах азота [66]. Кватернизация 4-АТР и его симметричных 3,5-дизамещенных производных также следует этому правилу, предсказывающему атаку по максимально удаленному N-центру и приводит к получению N(1)-кватернизованных продуктов, так как 1,4- и 2,4-замещенные продукты в этих случаях эквивалентны [61], [64].



где R^1, R^2 : H, Alk, Ph, Ar; R^3 : Alk; X : Hal, ClO_4^- , анионы сильных кислот.

В качестве растворителей использовали спирты (метанол, этанол) [81]-[83] и апротонные диполярные растворители, такие как ацетонитрил и ДМФА [84]-[86]. При использовании спиртов время реакции обычно составляло 15-20 часов, а при использовании апротонных диполярных растворителей – не превышало 2-3 часа. Однако, если получаемые четвертичные соли являются полупродуктами, то использование более легколетучих и низкокипящих спиртов может упростить схему многостадийного синтеза [82], [83].

2.4.1. Алкилирование 4-амино- 1,2,4-триазола

Алкилирование - простой путь синтеза моно- и дизамещенных тетразолов различного строения, получение которых другими методами часто

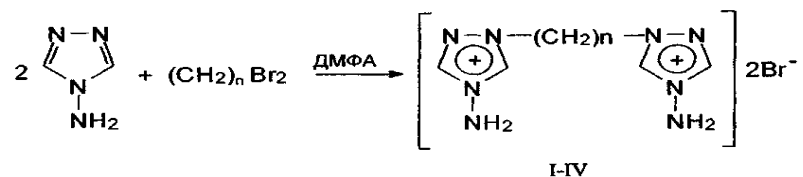
оказывается невозможным. В теоретическом отношении эта реакция представляет большой интерес, так как может служить удобной моделью при изучении гетероциклических субстратов, обладающих двойственной реакционной способностью [1].

Сведения по синтезу биспроизводных 4-АТР малочисленны и ограничиваются работой [81], в которой приводятся брутто-формулы, соответствующие продуктам алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола 1,3-дибромпропаном и 1,4-дибромбутаном, однако не приводится конкретной методики синтеза и структурных формул полученных веществ, а одинаковая температура плавления этих двух индивидуальных соединений не позволяет считать их идентификацию надежной. Так как при алкилировании 1,2,4-триазола возможно получение двух изомеров: N(1) и N(4) с преобладанием N(1)-изомера, выделение основного продукта из реакционной смеси является достаточно трудоемкой задачей [64], [65], [87]. Реакция алкилирования 4-АТР проходит региоселективно и при последующем дезаминировании получают с высоким выходом N(1)-замещенные 1,2,4-триазолы [83], [85], [86], [88], [89].

При алкилировании 4-амино-3,5-R-1,2,4-триазолов шестикратным избытком 1,2-дибромэтана с последующим дезаминированием четвертичной соли авторы [85] получают 1-хлорэтил-1,2,4-триазолы с выходом 59-65 %.

Так как реакция четвертичного алкилирования производных 4-АТР изучена в основном на примере моноалкилирования, представляло интерес рассмотреть взаимодействие 4-АТР с дигалогензамещенными соединениями, что расширило бы синтетические возможности. Кроме того, получение бис(азолил)алканов в солевой форме позволяло надеяться на усиление их активности как фунгицидов.

Взаимодействием 4-АТР с дибромалканами при 80-90 °С нами впервые получены бромиды бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолио)алканов [51].



где $p = 1$ (I), 2 (II), 3 (III), 4 (IV).

В качестве растворителя на основании данных кинетических исследований использовали ДМФА, что позволило повысить температуру и уменьшить время реакции, а также увеличить выход продуктов по сравнению с работой [81].

2.4.1.1. Идентификация бромидов бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолио) алканов

Соединения (I-IV) – белые кристаллические вещества, растворимые в воде, частично растворимые в этаноле, и мало растворимые в менее полярных органических растворителях. Температуры плавления, выходы и данные ЯМР ^1H и ИК спектров представлены в табл. 18 и на рис. 14-25.

Таблица 18

**Выходы, температуры плавления,
ИК и ЯМР ^1H спектры и данные элементного анализа
бромидов бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолио)алканов (I-IV)**

№ п/п	Вы- ход, %	Тпл., °C	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.
1	2	3	4	5
I	75-79	204-205	3310, 3250, 1650 (NH_2), 1515, 1500, 1460, 1440, 1400, 1320, 12600, 1100, 1080, 1035 (цикл), 667, 658 (C-Br)	5.04 c ($2\text{H}, \text{CH}_2$), 7.31 уш.с. ($4\text{H}, \text{NH}_2$), 9.28 c ($2\text{H}, \text{CH}$), 10.29 c ($2\text{H}, \text{CH}$)
II	89-91	195-196	3290, 3250, 1655, 1645 (NH_2), 1580, 1545, 1490, 1450, 1410, 1330, 1230, 1085, 1035 (цикл), 638, 630, 623 (C-Br)	4.98 c ($4\text{H}, \text{CH}_2$), 7.15 уш.с. ($4\text{H}, \text{NH}_2$), 9.25 c 10.26 c ($2\text{H}, \text{CH}$)
III	85-88	185-186	3270, 3255, 1665, 1650 (NH_2), 1590, 1550, 1495, 1440, 1415, 1305, 1260, 1230, 1092, 1080, 995 (цикл), 632, 624, 611 (C-Br)	2.50 м ($2\text{H}, \text{CH}_2$), 4.50 т ($4\text{H}, \text{CH}_2$), 7.06 уш.с. ($4\text{H}, \text{NH}_2$), 9.23 c ($2\text{H}, \text{CH}$), 10.30 c ($2\text{H}, \text{CH}$)

Продолжение табл. 18

1	2	3	4		5		
IV	78-82	159-160	3320, 3300, 1635 (NH ₂), 1580, 1545, 1495, 1470, 1440, 1300, 1275, 1250, 1078, 1028 (цикл), 630, 625 (C-Br)		1.88 м (4H,CH ₂),4.40 т (4H, CH ₂), 7.00 уш.с. (4H, NH ₂), 9.2 с (2H,CH), 10.25 с. (2H, CH)		
Найдено, %				Формула	Вычислено, %		
	С	Н	Н		С	Н	Н
I	17.54	2.92	32.75	C ₅ H ₁₀ N ₈ Br ₂	18.03	2.86	32.21
II	20.20	3.40	31.46	C ₆ H ₁₂ N ₈ Br ₂	20.65	3.67	31.40
III	22.70	3.80	30.31	C ₇ H ₁₄ N ₈ Br ₂	23.25	3.80	30.48
IV	25.00	4.17	29.17	C ₈ H ₁₆ N ₈ Br ₂	25.43	4.15	28.88

Рис.14. ИК спектр дибромида бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазиоли)метана(I)

Рис. 15. ИК спектр дибромида бис-1,3-(4-амино-1,2,4-триазолио)пропана (III)

Рис. 16. ИК спектр дибромида бис-1,4-(4-амино-1,2,4-триазолио)бутана (IV)

Рис. 17. Спектр ЯМР ^1H дибромида бис-1,3-(4-амино-1,2,4-триазолио)пропана (III)

Рис. 18. Спектр ЯМР ^1H дибромида бис-1,4-(4-амино-1,2,4-триазиолио)бутана (IV)

Рис. 19. Спектр ЯМР ^1H бис-1,2-(5-аминотетразол-1-ил)этана (XII)

Рис. 20. Спектр ЯМР ^1H бис-1-(5-аминотетразол-1-ил)-2-(5-аминотетразол-2-ил)этана (XIII)

Рис. 21. Спектр ЯМР ^1H бис-1,2-(5-аминотетразол-2-ил)
этана (XIV)

Рис. 22. Спектр ЯМР ^1H смеси изомерных продуктов (XII-XIV) реакции
калиевой соли 5-аминотетразола с 1,2-дибромэтаном

Рис. 23. Спектр ЯМР ^1H смеси изомерных продуктов (XII-XIV) реакции триэтиламмониевой соли 5-АТ с 1,2-дибромэтаном

Рис. 24. Спектр ЯМР ^1H смеси изомерных продуктов (XV-XVII) реакции триэтиламмониевой соли 5-АТ с 1,3-дибромпропаном

Рис. 25. Спектр ЯМР ^1H смеси изомерных продуктов (XVIII-XX) реакции триэтиламмониевой соли 5-АТ с 1,4-дибромпропаном

В ИК спектрах соединений (I-IV) имеются две полосы валентных колебаний аминогрупп средней интенсивности в области $3250\text{-}3320\text{ см}^{-1}$, которые относятся соответственно к антифазному и синфазному колебаниям аминогруппы [90]-[92]. К деформационным колебаниям аминогрупп авторы [91], [92] относят полосы поглощения в районе $1620\text{-}1690\text{ см}^{-1}$, по другим данным эти колебания проявляются при $1630\text{-}1655\text{ см}^{-1}$ [69], [90].

Для дитриазолов полоса поглощения свободной аминогруппы отмечена при $1650\text{-}1670\text{ см}^{-1}$ [75].

В области валентных колебаний триазольного цикла наблюдаются от 3 до 5 групп частот поглощения [91], [92], [94], [95]. При этом сам интервал, по мнению большинства исследователей, составляет $1250\text{-}1525\text{ см}^{-1}$ [7], [91], [96], [97], по другим оценкам нижняя граница интервала опускается до 1000 см^{-1} [98].

Исключение составляют аминопроизводные 1,2,4-триазола, которые имеют значительно более высокие значения частот валентных колебаний кольца. Как показано в работе [96], это объясняется тем, что аминогруппа обогащает электронную систему аминотриазола за счет неподеленной пары электронов и, тем самым, увеличи-

чивает электронную плотность кольца, а следовательно, и силовые постоянные связей. Кроме того, в валентные колебания связей кольца большой вклад могут вносить деформационные колебания аминогруппы. В соответствии с результатами работ [91], [92], [96], [98], [99] к валентным колебаниям гетерокольца аминотриазолов следует отнести полосы поглощения с частотами 1220-1630 см^{-1} .

Для соединений (I-IV) это колебания в области 1440-1530, 1380-1435, 1255-1265 см^{-1} , причем каждая из полос имеет два максимума поглощения, что свидетельствует о бистриазолил структуре и неравноценности (в отношении расположения в пространстве) циклов.

К плоским деформационным колебаниям триазольного кольца различные авторы относят полосы поглощения при 950-1020 см^{-1} [96] и 900-1180 см^{-1} [92]. В соединениях (I-IV) к этому типу колебаний можно отнести полосы с частотой 1070-1100 см^{-1} .

Неплоскостные деформационные колебания триазольного кольца поглощают в районе 850-900 см^{-1} [96], [100]. В нашем случае это область 670-658 см^{-1} , причем присутствует одна четко разрешенная полоса высокой интенсивности, что может свидетельствовать о нахождении соли в виде полностью разделенных ионов.

Колебания C-H обычно поглощают в районе 850-900 см^{-1} [96], в нашем случае - 866-885 см^{-1} (неплоскостные деформационные колебания связей C-H). Плоскостные деформационные колебания связей C-H появляются в районе 1150-1155 см^{-1} в виде уширенного сигнала средней интенсивности.

В спектрах ЯМР ^1H растворов соединений (I-IV) в ДМСО- d_6 сигналы протонов группы N-CH₂ находятся в области δ 4.40 - 5.04 м. д., что близко к данным, полученным для биспиразолилалкенов [101] (4.69-4.77 м. д. в CCl_4) и для бистриазолилэтана [102] (4.65 м. д. в CDCl_3). Сигналы протонов NH₂-группы (δ 7.00-7.31 м. д.) в соединениях (I-IV) сдвинуты в область слабого поля по сравнению с сигналами протонов аминогруппы исходного 4-амино-1,2,4-триазола (δ 6.35 м. д.) [81], что происходит вследствие приобретения гетерокольцами частичного положительного заряда и уменьшения магнитного экранирования протонов аминогруппы. Однако при увеличении длины алкильной цепочки между азольными фрагментами сигнал NH₂ протонов смещается в сторону более сильных полей, что связано с увеличением длины алкильной цепочки (возрастают +I и +M эффекты алкильной группы и увеличивается электронная плотность на кольце и на атомах водорода аминогруппы).

Авторами работы [103] показано с помощью спектров ЯМР ^1H , что протоны СН кольца в моноалкилированных производных 4-амино-1,2,4-триазола неравноценны. Нами этот вывод подтвержден для бис-систем. В спектре ЯМР ^1H 4-АТР Н(3) и Н(5) протоны кольца дают один синглет (8.4 м. д. в ДМСО-) [61]. Спектры ЯМР ^1H соединений (I-IV) содержат сигналы двух СН протонов в области 10.25-10.29 м.д. и сигналы двух СН протонов в области 9.20-9.28 м. д., то есть происходит сильное магнитное дезэкранирование ядер водорода в кольцах, по сравнению с исходным 4-АТР. При записи спектров в D_2O протоны обмениваются на D, и сигнал в области 10.25-10.29 м. д. исчезает.

Квантовохимические расчеты, проведенные нами впервые для дибромидов бис(4-амино-1,2,4-триазоли)метана (I) [3], подтверждают выведенные ранее [61] для монотриазольных солей зависимости химических свойств от строения. Следствием кватернизации являются значительные изменения относительных активностей позиций кольца и заместителей (рис. 26).

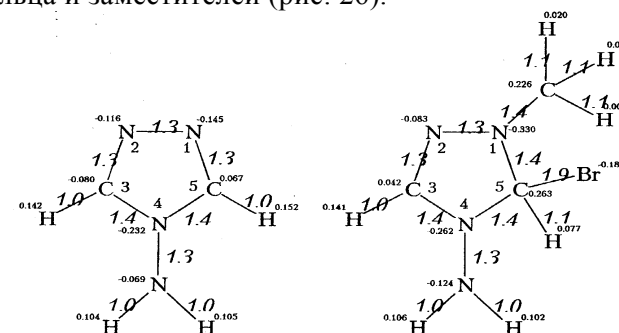


Рис. 26. Молекулярные диаграммы 4-амино-1,2,4-триазола и бромид 1-метил-4-амино-1,2,4-триазола

Значительнее эффект кватернизации сказывается на уменьшении электронной плотности на атомах C(5) и C(5'), расположенных между двумя замещенными атомами азота. В меньшей степени - на C(3) и C(3') атомах углерода колец. Увеличение длины алкильной цепочки между гетероциклами незначительно сказывается на изменениях зарядовой плотности, увеличивая ее на C(5) и уменьшая на C(3) атомах

В результате гетероциклическое кольцо становится более чувствительным к нуклеофильной атаке.

2.5. Кристаллическая и молекулярная структура дибромида бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазилил)этана

Реагенты, содержащие два цикла 1,2,4-триазола и аминогруппы, в настоящее время рассматриваются как перспективные лиганды. Ранее на основе бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)алканов были получены и изучены координационные соединения железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) [104]. Известно соединение меди (II) с 5,5'-диамино-бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)этаном [3].

Характеристики изученного соединения II соответствовали данным работы [105]. Монокристаллы соединения получены из смеси ацетонитрил-вода (3:1). Для рентгеноструктурного исследования были отобраны прозрачные светло-желтые кристаллы пластинчатого габитуса. Экспериментальный массив рентгеновских отражений получен с монокристалла размером 0,48 x 0,16 x 0,56 мм. Интенсивности 1808 независимых нулевых рефлексов измерены на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, максимальный угол $2\theta=50^\circ$). Поглощение учтено экспериментально по кривым азимутального сканирования, рефлексы: 3 3 2, 5 6 3, 6 8 4, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=19,31 \text{ см.}^{-1}$. Кристаллы отнесены к моноклинной сингонии и имеют следующие размеры элементарной ячейки: $a=8,216(2)$, $b=18,510(4)$, $c=8,389(2) \text{ \AA}$; $\beta=106,28(1)^\circ$, $V=1224,6(5) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $d_{\text{выч.}}=1,931 \text{ г/см}^3$, пр.гр. $P2_1/n$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноатричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [106]. Позиции атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательное значение фактора расходимости R (с учетом атомов Н) по независимым 1209 $F(hkl)$ с $I>2\sigma(I)$ равно 0.0493 (при 157 уточняемых параметрах). Окончательные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл.19 основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 20.

Кристаллическая структура соединения II имеет ионный характер. Она составлена из катионов $[(\text{N}_4\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_2]^{2+}$, все атомы которых располагаются в общих позициях, и двух сортов анионов Br^- . Катион включает два триазольных кольца, соединяющихся с помощью связей $\text{N}(1)-\text{C}(1)$, $\text{C}(1)-\text{C}(1')$, $\text{C}(1')-\text{N}(1')$, при этом углы $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(1')$ и $\text{C}(1)-\text{C}(1')-\text{N}(1')$ равны $113,5(8)^\circ$ и $111,7(8)^\circ$, соответственно (рис.27).

Рис. 27. Строение катиона $[(N_4C_2H_4)_2(CH_2)_2]^{2+}$

Оба триазольных кольца практически плоские, максимальные отклонения атомов от их среднестатистических плоскостей 0,04 Å для атома N(4) и 0,01 Å для – N(4'). Атомы N аминогрупп не выходят из этих плоскостей. Угол между плоскостями двух триазольных колец в одном катионе равен 37,7°. Расстояние C(1)-C(1') соответствует ординарной связи, как и длины связей N(1)-C(1) и N(1')-C(1'). Расстояния N(4)-N(3) и N(4')-N(3') несколько меньше ординарной связи N-N (1,47 Å). Длины связей N-C и N-N в триазольных циклах изменяются от 1,30(1) Å до 1,39(1) Å. Внутренние углы при атомах азота изменяются в интервале 103,5(8)-111,7(8)°, причем углы с вершинами на атомах N(4) и N(4'), связанных с аминными группами, равны 107,7(8)° и 106,5(8)° (табл.20). Расстояния C-N в циклах достаточно близки, что свидетельствует о выравнивании этих связей, тогда как длины связей N(1)-N(2) и N(1')-N(2') заметно отличаются (1,33(1) и 1,39(1) Å). Можно отметить, что значения длин связей N-C и N-N в триазольных кольцах подобны соответствующим величинам в молекуле 4-амино-1,2,4-триазола [107], [108].

В кристаллической структуре исследуемого соединения катионы $[(N_4C_2H_4)_2(CH_2)_2]^{2+}$ изолированы, что хорошо видно на рис. 28, представляющем проекцию структуры на плоскость (001).

Рис. 28. Упаковка катионов и анионов структуры
II в проекции на плоскость (001)

Соседние вдоль оси *a* катионы связаны между собой скользящей плоскостью *n* и отличаются по высоте на *c*/2. В целом структура имеет слоистый характер. Параллельно плоскости (010) выделяются слои катионов $[(N_4C_2H_4)_2(CH_2)_2]^{2+}$ (рис.29), чередующиеся со слоями анионов Br(1)⁻ и Br(2)⁻. Два соседних слоя связаны между собой с помощью катион-анионных взаимодействий. Кратчайшие контакты между слоями соответствуют расстояниям: Br(1)-N(4) 3,289(7); Br(1)-N(3) 3,405(9); Br(2)-N(3) 3,407(9); Br(2)-N(3') 3,408(9) Å. Слоистый характер структуры проявляется в габитусе кристаллов, имеющих форму пластинок.

Рис. 29. Слои катионов с чередующимися
слоями анионов Br⁻ (проекция на плоскость (010))

Данные о структуре соединения II могут быть использованы для прогнозирования реакционных свойства amino-1,2,4-триазолов и исследования механизма реакции алкилирования amino-1,2,4-триазолов дигалогеналканами в среде ДМФА. Кроме того, структурные данные полезны для оценки возможности получения координационных соединений с производными 4-amino-1,2,4-триазола, образующими соли I-IV.

Таблица 19

**Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные
изотропные тепловые параметры
($\text{\AA}^2 \times 10^3$, $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$) структуры
[(N₄C₂H₄)₂(CH₂)₂] Br₂**

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
1	2	3	4	5
Br(1)	47(1)	1734(1)	9045(1)	47(1)
Br(2)	8240(1)	5047(1)	2085(1)	48(1)

Продолжение табл. 19

1	2	3	4	5
N(1)	6011(9)	3789(4)	8870(9)	31(2)
N(2)	7406(10)	3344(5)	8993(10)	44(2)
N(4)	7274(10)	4230(4)	7199(9)	32(2)
N(3)	7596(13)	4652(5)	5919(11)	49(2)
C(5)	5959(13)	4306(5)	7794(12)	36(2)
C(3)	8151(13)	3636(6)	7925(13)	47(3)
N(1')	4445(10)	2365(4)	8786(9)	36(2)
N(2')	5126(11)	1909(5)	10023(9)	41(2)
N(4')	5643(10)	1565(4)	7728(10)	36(2)
N(3')	6241(12)	1189(5)	6565(11)	48(2)
C(5')	4749(12)	2168(5)	7400(12)	37(2)
C(3')	5863(12)	1421(5)	9370(11)	37(2)
C(1)	4873(12)	3615(5)	9833(11)	33(2)
C(1)	3606(12)	3033(5)	9061(12)	40(2)

Примечание: штрихами обозначены соответствующие атомы второго триазольного цикла.

Таблица 20

**Основные межатомные расстояния и валентные углы в
структуре $[(N_4C_2H_4)_2(CH_2)_2] Br_2$**

Связь	d, Å	Связь	d, Å
1	2	3	4
N(1)- C(5)	1,31(1)	N(1')- C(5')	1,31(1)
N(1)- N(2)	1,39(1)	N(1')-N(2')	1,33(1)
N(1)- C(1)	1,43(1)	N(1')- C(1')	1,47(1)
N(2)- C(3)	1,33(1)	N(2')- C(3')	1,29

1	2	3	4
N(4)- C(5)	1,32(1)	N(4')- C(5')	1,32(1)
N(4)- C(3)	1,36(1)	N(4')- C(3')	1,36(1)
N(4)- N(3)	1,41(1)	N(4')- N(3')	1,40(1)
C(1)- C(1')	1,51(1)	3636(6)	7925(13)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(5)- N(1)- N(2)	110,6(8)	C(5')- N(1')-N(2')	111,8(8)
C(5)- N(1)-C(1)	130,8(8)	C(5')- N(1')- C(1')	126,3(9)
N(2)- N(1)- C(1)	118,5(7)	N(2')- N(1')- C(1')	121,7(7)
C(3)- N(2)- N(1)	103,5(8)	C(3')- N(2')- N(1')	104,9(7)
C(5)- N(4)- C(3)	107,7(8)	C(5')- N(4')- C(3')	106,5(8)
C(5)- N(4)- N(3)	125,3(8)	C(5')- N(4')- N(3')	124,0(8)
C(3)- N(4)- N(3)	126,8(8)	C(3')- N(4')- N(3')	129,5(9)
N(1)- C(5)- N(4)	108,2(8)	N(1')- C(5')- N(4')	106,5(9)
N(2)- C(3)- N(4)	110,1(9)	N(2')- C(3')- N(4')	110,3(8)
N(1')- C(1')-C(1)	111,7(80)	N(1)- C(1)- C(1')	113,5(8)

2.6. Химия дибромидов бис 1,1'-(4-амино-1,2,4-триазиоли) алканов

При реакции ряда четвертичных солей 4-АТР с серой в пиридине в присутствии триэтиламина с выходами, близкими к количественным, авторами [103] были получены 1-R-4-амино-1,2,4-триазиолилтионы-5. Из стерических соображений можно было ожидать, что прямое тионирование пройдет по менее пространственно заслоненному C(3) атому, однако электронные характеристики оказывались решающими.

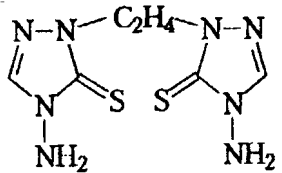
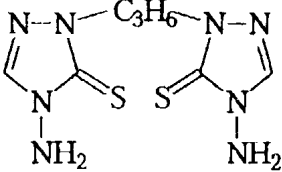
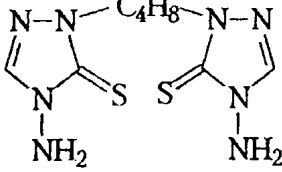
Тионирование дибромидов бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазиоли)алканов (I-IV) показало, что они гладко взаимодействуют с серой в пиридине в присутствии триэтиламина, давая бис-(4-амино-

5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)алканы (V-VII) с высокими выходами (85-92 %).

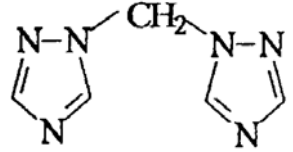
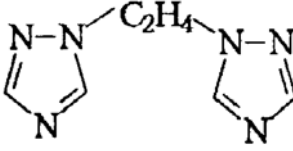
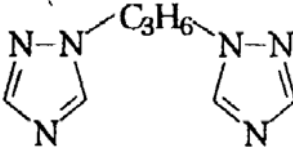
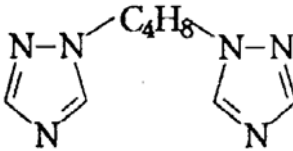
Соединения (V-VII) представляют собой кристаллические, окрашенные вещества. Строение их подтверждено элементным анализом, УФ и ИК-спектрами (табл. 21).

Таблица 21

Бис-(4-амино-5-тиоксо- 1,2,4-триазол-1-ил)алканы (V - VII)

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °С	ИК спектр, ν , см ⁻¹	УФ спектр	
					λ гпак, нм	ϵ , л/(моль *см)
1	2	3	4	5	6	7
V		90	197-198	1660(NH ₂), 1485, 1470, 1440, 1400, 1315, 1275, 1230 (цикл), 1140(C=S)	274	17800
VI		85	208-209	1645 (NH ₂), 1550, 1480, 1450, 1410, 1305, 1260 (цикл), ИЗО (OS)	272	17250
VII		92	232- 234	1655 (NH ₂), 1510, 1495, 1470, 1430, 1310, 1270, 1250 (цикл), 1145 (OS)	267	16100

Бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканы(VIII-XI)

Со- еди- не- ния	Структурная формула	Вы- ход, %	Т. пл., °C	Т. пл, °C (лит. данные)	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (CDCl_3)
1	2	3	4	5	6
VIII		83	127-128	127 [48]	6.37 с. (2H, N-CH ₂), 7.87 с. (2H, CH), 8.33 с. (2H, CH)
IX		90	158-159	157-159 [21]	4.65 с. (4H, N-CH ₂), 7.75 с. (2H, CH), 7.92 с. (2H, CH)
X		85	112-113		2.58 м. (2H, CH ₂), 4.31 т. (4H, N-CH ₂), 7.70 с. (2H, CH), 7.86 с. (2H, CH)
XI		92	79-80		1.98 м. (4H, CH ₂), 4.24 т. (4H, N-CH ₂), 7.66 с. (2H, CH), 7.82 с. (2H, CH)

Метод позволяет со значительным выходом (83-92%) и высокой чистотой получать как известные бистриазолилалканы (VIII, IX), так и новые соединения (X, XI), которые при получении их алкилированием 1,2,4-триазола нуждаются в очистке от примесей других изомеров, что снижает выходы целевых продуктов [102], [110].

Таким образом, предложена простая методика получения бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканов с помощью кватернизации 4-АТР дибромалканами с последующим дезаминированием полученных соединений без выделения их из реакционной массы. На примере соединения (XI) показано, что выход в реакции, проведенной по нашему методу, составил 92 %, а общее время процесса - 5 часов, в отличие от 45 % и 24-48 часов в опытах, описанных авторами [81].

Таким образом, синтезированные четвертичные соли бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазолио)алканов дают возможность использования их в качестве промежуточных продуктов в реакциях как по гетероциклическому кольцу, так и по аминогруппе.

2.7. Алкилирование тетразолов дигалогенпроизводными

Алкилирование тетразолов дигалогенпроизводными изучено недостаточно. На изомерный состав продуктов алкилирования кроме стерических и электронных эффектов заместителя у углеродного атома оказывает влияние наличие акцепторов в алкилирующем агенте.

Описано [111]-[113] алкилирование 5-замещенных тетразолов производными ферроцена. При реакции 1,1'-бис-(хлорметил)-ферроцена с натриевыми солями тетразола, 5-метилтетразола, 5-нитротетразола в ацетоне или ДМФА получены соответствующие продукты алкилирования - гетероаннулярные бис (гетерилметильные) производные ферроцена [112].

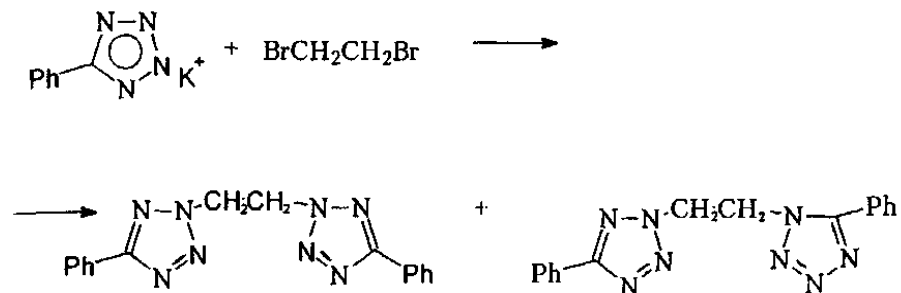
Анализ изомерного состава продуктов посредством ЯМР ^1H показал, что в случае 5-метилтетразола образуется изомер, алкилированный в положение N(1) обоих гетероциклов, в случае 5-нитротетразола - в положение N(2). При алкилировании натриевой соли тетразола были выделены 2 продукта, которым приписано строение бистетразолов, алкилированных в положения 1,2'- и 2,2'-гетероциклов. Третий возможный изомер - 1,1' - алкилированный продукт - выделен не был, возможно из-за малого выхода. Т.пл. 1,2'-изомера ниже, чем 2,2'-изомера 101-103 против 107-108 °С.

При взаимодействии бис-(α -ферроценилалкил)-карбинолов с 5-арилтетразолами в ледяной уксусной кислоте получается только 2,2' - (ферроценилалкил)-5-фенилтетразол [113].

При алкилировании тетразола 1,1'-бис-(гидроксиметил)ферроценом в ледяной уксусной кислоте [113] выделены изомеры 1,2' и 2,2' в соотношении 2:1, при алкилировании 5-метилтетразола соотношение изомеров 3:1 (1,2 :2,2'). Алкилирование тетразола 1,1'-бис-(α -

гидроксиэтил)ферроценом дает все три возможных изомера в соотношении 1:1:2 (1,1':2,2':1,2'), а при алкилировании 5-метил-тетразола образуются только 1,2' и 2,2' - изомеры в соотношении 2:3. В реакциях с 5-нитротетразолом был выделен только 2,2'-изомер. Самые высокие т.пл., у 1,1'-изомеров, самые низкие у 1,2'-изомеров.

Реакцией калиевой соли 5-фенилтетразола с 1,2-дибромэтаном получены 1-(5-фенилтетразол-1-ил)-2-(5-фенилтетразол-2-ил)этан и 2,2'-бис(5-фенилтетразол-2-ил)этан, строение которых доказано с помощью метода ЯМР ^1H спектроскопии [114].



Выходы 1,2'- и 2,2'-изомеров 8.5 и 29 % соответственно. Т.пл. 1,2'-изомера значительно ниже, чем 2,2'-изомера (112-113 °С против 202-203 °С). Изучено межфазное алкилирование тетразола 1,2-дибромэтаном в системе бензол-водный раствор гидроксида натрия в присутствии бромид тетрабутиламмония [102]. Авторы, на основании данных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C считают, что в этих условиях образуется 1,2-бис(тетразол-2-ил)этан.

При алкилировании 5-арил(гетерил) тетразолов в ДМФА в присутствии избытка поташа при 140 °С получены 1,2' и 2,2'-производные бистетразолов [115].

Алкилирование 5-(4-Рy)тетразола и 5-(3-Рy)тетразола приводит к 2,2'-изомерам; во всех остальных случаях преобладает 2,2'-изомер, а доля 1,2'-изомера повышается при наличии электронодонорных и понижается - наличии электроноакцепторных заместителей в положении 5 тетразольного цикла. Температуры плавления 1,2'-изомеров ниже, чем 2,2'-изомеров [115].

Анализ литературных источников показывает, что, в отличие от хорошо изученной реакции моноалкилирования, исследование взаимодействия дигалогенсоединений с тетразолами проводилось не систематически, а со случайным набором алкилирующих агентов и в различных условиях. В связи с этим алкилирование 5-АТ с целью получения бис-структур, нуждается в дополнительных исследованиях.

2.7.1. Алкилирование 5-амино-1(H)-1,2,3,4-тетразола

Особенностью алкилирования тетразолов является образование 1- и 2- изомеров, что связано с амбидентной природой тетразолат-аниона [41]. Направление и скорость этой реакции зависят от электронного строения заместителей в положении 5 тетразольного цикла, характера алкилирующего агента, природы противоиона, если алкилируется соль тетразола, и свойств реакционной среды. Электронодонорные заместители в 5 положении тетразолат-аниона ведут к преимущественному алкилированию по N(1)-позиции, а электроноакцепторные - N (2)-изомерам.

Селективность алкилирования тетразолов зависит также от того, в какой форме - нейтральной или ионизированной - субстрат вступает в реакцию с алкилирующим агентом [68], [111]. В щелочной среде соотношение продуктов алкилирования незначительно зависит от характера алкилирующего агента [68].

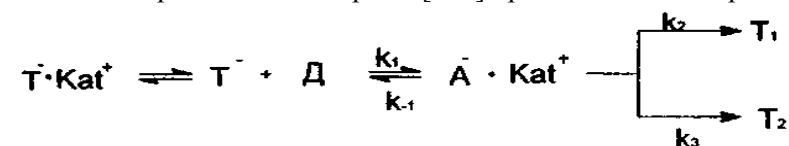
Однако в случае использования в качестве алкилирующего агента диазومتана в эфире независимо от природы заместителя в 5 положении основной продукт реакции - N(2)-изомеры [116]. Преимущество N(2) - позиции в реакции с диазومتаном и нечувствительность к электронным эффектам заместителей в 5 положении может быть объяснено неполярностью переходного состояния.

При алкилировании 5-замещенных триазолов третбутиловым, изопропиловым или циклогексиловым спиртом в среде с высокой кислотностью, обеспечивающей практически полное протонирование тетразольного цикла и исключающей, таким образом, возможность существования тетразолов как в форме тетразолат-анионов, так и в непротонированной форме, независимо от природы заместителя в положении 5-тетразольного цикла образуются исключительно N(2)-замещенные тетразолы [117].

Таким образом, наибольшее влияние заместитель в тетразольном кольце оказывает тогда, когда в реакцию вступает анион тетразола, в других случаях влияние менее выражено.

Изучение влияния природы катиона на соотношение продуктов реакции при алкилировании солей 5-фенилтетразола диметилсульфоксидом (ДМСО) в ацетонитриле [118] показало, что при концентрациях субстрата 10^{-4} - 10^{-5} моль/л, обеспечивающих его полную диссоциацию, независимо от природы катиона, образующего соль, реакционноспособной частицей является анион 5-фенилтетразола. Катион же в этих реакциях выполняет роль фактора, влияющего на соотно-

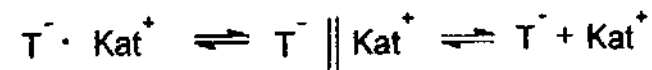
шение изомерных тетразолов. При увеличении степени координации катиона в интермедиате вследствие уменьшения его радиуса в продуктах реакции уменьшается доля N(1)-изомера. Из этого ряда выпадает только тетраметиламмониевая соль, что, очевидно, связано с большими затруднениями координации в интермедиате такого объемного катиона, так как одна из плоскостей тетразольного цикла оказывается блокированной. Авторами [116] предложена схема реакции:



где Т - Кат - соль 5-фенилтетразола, Т⁻ - тетразолат-анион, Д - алкилирующий агент, А⁻ · Кат⁺ - интермедиат (ионная пара), К - константа диссоциации соли, К₁ и К₁⁻¹ - константы скорости прямой и обратной реакции образования интермедиата, К₂ и К₃ - константы скорости образования изомеров Т₁ и Т₂.

Высокая селективность алкилирования триэтиламмониевых солей 5-арилтетразолов метшюинилкетонем в апротонных диполярных растворителях (образуются только N(2)-изомеры) объясняется пространственным блокированием атома N(1) тетразольного цикла объемным катионом триэтиламмония [119], [120] который образует за счет неподеленной электронной пары атома азота водородные связи с NH-протоном кольца.

Кроме того, интерпретация результатов осложнена еще и потому, что соли тетразолов в таких растворителях, как ацетонитрил, ацетон и ДМФА, которые чаще других применяются при алкилировании, могут находиться в виде различных ионных пар, свободных ионов сольватно-разделенных и контактных ионных пар, а также более сложных конгломератов.



где Т Кат⁺ - контактная ионная пара, Т || Кат⁺ - сольватно-разделенная ионная пара, Т и Кат⁺ - свободные ионы.

Заранее нельзя сказать, какая форма является основным участником реакции, однако от этих факторов во многом зависит скорость алкилирования и соотношение изомерных продуктов реакции. Существенные успехи в этом направлении были сделаны при изучении кинетики алкилирования солей замещенных 5-фенилтетразолов ДМСО [120], [121].

Оказалось, что при концентрациях ниже 10^{-3} моль/л калиевая соль 5-фенилтетразола в ацетонитриле полностью диссоциирована, а при более высоких концентрациях в растворе одновременно существуют ионы различных типов [120]. При переходе к водному ацето-нитрилу изменяется не только скорость реакции, но и селективность алкилирования. По мере увеличения содержания воды в продуктах реакции возрастает доля N(2)-изомера, что может быть объяснено специфической сольватацией молекулами воды N(1) атома цикла в интермедиате.

Кроме того, возможно проведение реакции алкилирования методом межфазного катализа. При исследовании алкилирования 5-арилтетразолов йодистым метилом в ДМСО оказалось [121], что соотношение N(1)- и N(2)- изомеров, образующихся при алкилировании тетразолов в некаталическом процессе и в условиях межфазного катализа, практически одно и то же. Это можно объяснить строением тетрабутиламмониевых солей тетразолов (соли тетрабутиламмония применяются в качестве катализаторов межфазного переноса). Объемный катион располагается над плоскостью тетразольного цикла, а атака алкилирующего агента происходит со стороны тетразольного кольца, противоположной катиону, и пространственные затруднения не должны оказывать влияния на селективность реакции.

Моноалкилирование 5-АТ изучено достаточно подробно в различных растворителях и с применением возможных алкилирующих агентов [122]-[129].

Алкилирование по экзоциклической аминогруппе - это побочный процесс. Выход таких продуктов не превышает нескольких процентов [123], [130], [131] и его можно не рассматривать. Аминогруппа, являясь электродонорным заместителем, направляет алкилирование в N(1) положение цикла.

С диметилсульфатом в воде натриевая соль 5-АТ дает 1- и 2-метил изомеры, причем N(1)-изомер преобладает [128]. Метилирование натриевой соли 5-АТ йодистым метилом в водно-ацетоновой среде приводит к получению 60 % N(1)-изомера и 40 % N(2)-изомера [127], [128]. Метил и этилиодид, аллилбромид, бензилхлорид и 2-хлорэтан в реакции алкилирования 5-АТ также дают смеси 1- и 2-алкил-5-аминотетразолов, в которых первый изомер преобладает [127]. Алкилирование 5-замещенных тетразолов (в том числе 5-АТ) в щелочной среде хлоркарбонильными соединениями ($C1-CH_2-CO-R$) идет преимущественно по 1 позиции с выходом 2-изомера в пределах 0-20 % [111].

При вступлении в реакцию неионизированной формы тетразола, как это происходит при алкилировании 5-АТ диазومتаном в эфире [127], выход изомерных продуктов примерно одинаков. А в среде с высокой

кислотностью (конц. H_2SO_4), где 5-АТ полностью протонирован, алкилирование третбутиловым спиртом приводит к получению с высоким выходом только N(2)-изомера [117].

Бензилирование натриевой соли 5-АТ p-бензилхлоридами в водно-спиртовой среде идет как по N(1)-, так и по N(2)-позиции, причем, N(2)-изомер немного предпочтительней [123], а распределение изомеров нечувствительно к природе пара-заместителя в бензилхлориде.

В условиях межфазного катализа калиевая соль 5-аминотетразола в присутствии катализатора (триэтилбензиламмоний хлорид) в среде диоксана алкилируется нитрилом хлоруксусной кислоты с получением 35% N (1)-изомера и 65% N (2)-изомера [132].

Таким образом, 5-АТ алкилируется преимущественно в N(1)-положении кольца в тех случаях, когда решающее влияние оказывает донорно-акцепторное взаимодействие аминогруппы и гетероцикла. В кислой среде и при введении в алкилирующие агенты электроноакцепторных группировок (бензольное кольцо, CN-группа) в реакционной массе увеличивается доля N(2)-изомера.

Во всех случаях температуры плавления N(1)-изомеров намного выше, чем N(2)-изомеров, поэтому кристаллизуются N(1)-изомеры из более полярных растворителей.

Разделение смеси изомеров - самостоятельная химическая задача, которая решалась дробной кристаллизацией [124]-[126], хроматографией [100], селективной экстракцией [99],

2.7.2. Алкилирование 5-аминотетразола дигалогенозамещенными соединениями

2.7.2.1. Реакционная способность ряда алкилирующих агентов

В разделе 4 в качестве мономера для поликонденсации рассматривается 5-АТ. Разная активность водорода экзоциклической аминогруппы и кольцевого атома водорода в нем очевидна. И действительно, 5-АТ имеет высокий дипольный момент, положительный заряд которого расположен вблизи кольцевого атома углерода, а отрицательный - между вторым и третьим атомами азота. 5-АТ обладает амфотерными свойствами: дает соли при взаимодействии со щелочами и гидрохлорид состава $\text{CH}_3\text{N}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Это обстоятельство в большой мере сказалось на аномальности звеньев и в конечном счете явилось одной из причин обрыва цепи поликонденсации, образования олигомеров (раздел 4). Другой причиной является наличие иминоформы в растворе аминов (раздел 1), которое приводит к образованию трех реакционных центров и образованию нестой-

ких азолидов, что в совокупности с гидролизом дихлорангидридов приводит к обрыву цепи на ранних стадиях.

Поэтому следующей задачей исследований было получение мономеров на основе 5-АТ с двумя равноценными в реакционном отношении аминогруппами. Поставленная задача решалась путем проведения реакции алкилирования калиевой соли 5-АТ (КС-5-АТ) дигалогензамещенными соединениями в среде диполярного апротонного растворителя ДМФА.

При выборе соли для алкилирования воспользовались выводами работы [116], где сообщается, что калиевая соль 5-фенилтетразола практически полностью диссоциирована в воде, ацетонитриле, нитрометане и диметилсульфоксиде при концентрации менее 10^{-3} моль/л. Подтверждением явились пробные эксперименты, проведенные с использованием натриевой соли 5-АТ. При прочих равных условиях выход целевого продукта был ниже, чем в случае КС-5-АТ на 25-30 %.

В качестве реакционной среды пытались использовать другой диполярный апротонный растворитель - ацетон. На примере синтеза 1,1'-бис-(5-аминотетразолил)метана установлено, что в ацетоне реакция практически не протекает. Выдержка реакционной смеси в реакторе, снабженном обратным холодильником при температуре 55-56 °С в течение 32-40 часов, не позволила выделить целевой продукт. Очевидно такая температура реакции не дает возможности достичь активационного барьера взаимодействия. Таким образом, в качестве среды был выбран ДМФА.

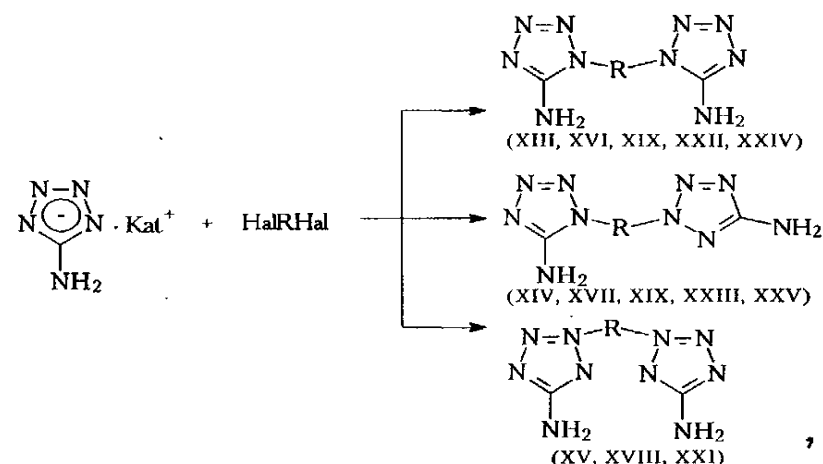
В качестве алкилирующих агентов использованы 1,2-дибром-метан (ДБМ), 1,2-дибромэтан, 1,3-дибромпропан и 1,4-дибромбутан. На основании общих соображений рассмотрим реакционную способность этой группы реагентов в условиях реакции нуклеофильного замещения. Известно, что 1,2-дибромэтан имеет более высокую реакционную способность, чем его гомолог метиленбромид в реакциях, протекающих по типу мономолекулярного нуклеофильного замещения S_N1 . В реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 , наоборот, большей реакционной способностью обладает метиленбромид. Следовательно, метиленбромид и будет более активным алкилирующим агентом. При рассмотрении влияния на реакционную способность соединений метиленовых групп следует учитывать тот факт, что, обладая +I-эффектом, они способствуют вытеснению галогена из молекулы. В ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ стабильность аниона увеличивается, следовательно, разрыв связи R-Hal легче произойдет при взаимодействии с ДБМ.

При рассмотрении реакционной способности таких соединений, как β,β' -дихлорэтиловый эфир (хлорэкс) и γ,γ' -дихлордипропиловый эфир следует принять во внимание тот факт, что эффект электронного влия-

ния эфирной группы в пропиловом эфире распространяется на большую по длине углеродную цепь и потому менее значителен.

Таким образом, все использованные соединения можно расположить в порядке убывания реакционной способности, в том порядке, как они описаны выше.

На основании приведенных рассуждений удалось предсказать условия проведения реакций. Синтезы соединений ряда бисаминотетразолов (БАТЭТР) подтвердили правильность теоретических предпосылок.



где Kat=K⁺, (C₂H₅)₃NH⁺; Hal=Br⁻, Cl⁻; R=(CH₂)₂ (XII-XIV), (CH₂)₃ (XV-XVII), (CH₂)₄ (XVIII-XX), (CH₂)₂O (XXI, XXII), (C₂H₄)₂O (XXIII, XXIV).

Показано, что при алкилировании 5-АТ дибромалканами независимо от природы растворителя и противоиона реакция протекает с образованием трех изомеров, что обнаружено с помощью спектров ЯМР ¹H реакционной массы. Выделенные продукты алкилирования - ранее неизвестные БАТЭТР (XII-XX) идентифицированы. При алкилировании солей 5-АТ дихлорэфирами в спектрах ЯМР ¹H реакционных масс зафиксировано по два изомера, которым было приписано строение 1,1'- и 1,2'-изомеров. Выделены из реакционной массы и индивидуальны изомерные соединения.

2.7.3. Алкилирование 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола 1,2-дибромэтаном

Изучение влияния растворителей и катионов на селективность реакции проводили на примере алкилирования 5-АТ 1,2-дибромэтаном. При записи ЯМР ¹H спектров выяснилось, что в об-

ласти 4.5-4.9 м. д., где регистрируются сигналы протонов N-CH₂ групп изомеров, не резонируют ни исходные, ни побочные соединения, а все три изомера дают хорошо разрешенные сигналы с разницей в химических сдвигах около 0.15 м.д., что позволяет по интегральной интенсивности находить соотношение изомеров.

Алкилирование тетразолов, если оно ведется через тетразолат-анион, обычно включает две стадии: депротонирование субстрата и нуклеофильное замещение [130], [131]. Однако не всегда растворитель, подходящий для одной стадии, отвечает требованиям, необходимым для проведения другой. При подборе условий необходимо учесть ряд требований [130]:

- 1) основание должно депротонировать субстрат;
- 2) основание и/или субстрат должны быть удовлетворительно растворимы в растворителе, чтобы обеспечить депротонизацию;
- 3) анион субстрата и/или электрофил должны быть удовлетворительно растворимы в растворителе, чтобы обеспечить их реакцию;
- 4) основание не должно разрушать субстрат или растворитель;
- 5) растворитель должен повышать нуклеофильность аниона субстрата.

Наиболее часто встречается проблема, когда реакция с одним и тем же растворителем для первой и второй стадии неполно отвечает вышеприведенным требованиям. Эта проблема может быть решена проведением реакции в две ступени с использованием одного растворителя для депротонирования, и другого для нуклеофильного замещения.

Известен принцип, позволяющий качественно оценить влияние растворителей на скорость реакций замещения [55], [132]: те реакции, при которых в переходном состоянии возникают ионные заряды или уже имеющиеся заряды концентрируются в меньшем объеме* ускоряются тем больше, чем полярнее среда, окружающая реагенты и активированный комплекс. В этих же условиях реакция замедляется, если в переходном состоянии ионные заряды нейтрализуются или распределяются в большем объеме.

Для нуклеофильных реакций замещения типа:



где при активации происходит распределение заряда, при увеличении полярности растворителя должно происходить уменьшение скорости реакции. Таким образом, при выборе растворителя необхо-

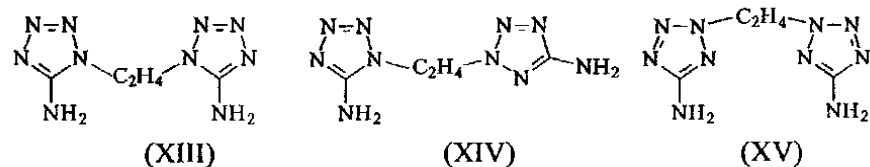
димо, чтобы он растворял электрофил или соль тетразола, а также не снижал скорости реакции.

В качестве растворителей, используя литературные данные [132], [133] выбрали ДМФА и ацетон. Исследования показали, что независимо от природы растворителя и противоиона анион 5-АТ при реакции с 1,2-дибромэтаном дает три изомерных продукта: 1,2-бис(5-амино-1,2,3,4-тетразол-1-ил)этан (XII), 1-(5-амино-1,2,3,4-тетразол-1-ил)-2-(5-амино-1,2,3,4-тетразол-2-ил)этан (XIII) и 1,2-бис(5-аминотетразол-2-ил)этан (XIV).

Бис(5-амино-тетразолил)этаны (XII-XIV) выделены из реакционной смеси селективной экстракцией с последующей дробной перекристаллизацией. Это белые кристаллические вещества, значительно отличающиеся друг от друга по своим физическим свойствам: температурам плавления и растворимости в органических растворителях. Индивидуальность полученных соединений охарактеризована данными ИК и ЯМР ^1H спектров, а так же тонкослойной хроматографией (табл. 23). Во всех случаях основной продукт, выделенный из реакционной массы - 1,2'-изомер.

Таблица 23

Бис(5-аминотетразолил)этаны (XII-XIV)



Со- еди- нения	Тпл., °C	μ , D (MNDO)	R_f^*	ИК спектр, ν , cm^{-1}	спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
1	2	3	4	5	6
XII	226-227	3.85	0.08	3440, 3410, 3330, 3280, 1650, 1665	4.51с. (4H, N'-CH ₂), 6.75 уш. с. (4H, NH ₂)

Продолжение табл. 23

1	2	3	4	5	6
XIII	135-136	3.12	0.14	(NH ₂), 1610, 1570, 1485, 1470, 1460,	4.60 т. (2H, N ¹ -CH ₂), 4.79 т. (2H, N ² -CH ₂),
				1275,1175,1165, 1120,1115,1080, 1040, 1005 (кольцо)	6.01 уш. с. (2H, NH ₂), 6.73 уш. с. (2H, NH ₂)
XIV	163-164	2.28	0.34	2980,2920,1380, 1360(CH ₂)	4.90 с. (4H, N ² -CH ₂), 6.06 уш. с. (4H, NH ₂)

* Элюент - бензол : ацетон (1:1).

В спектрах ЯМР ¹H продуктов реакции в области химических сдвигов метиленовых протонов наблюдается три группы сигналов: синглет с δ 4.51 м.д., два триплета с центрами при δ 4.60 м. д. и δ 4.79 м. д. и синглет с δ 4.90 м.д., принадлежащих химическим сдвигам протонов N-CH₂ групп в изомерах (XII-XIV). Отнесение химических сдвигов проводили с учетом наблюдающейся в ряду алкилированных тетразольных производных закономерности, согласно которой химические сдвиги протонов метиленовых групп N(2)-изомеров сдвинуты в более слабое поле по сравнению с N(1)-изомерами [61], [111], [134].

Кроме того, по форме сигнала можно судить о геометрии соединения: несимметричный 1,2'-изомер дает мультиплет N-CH₂ протонов [114], который при высоком разрешении прибора расписывается как два триплета, а сигналы симметричных 1,1'- и 2,2'-изомеров - как синглеты [133], [134]. Дополнительное подтверждение правильности отнесения изомеров получили, анализируя сигналы NH₂ протонов. Известно [61], [111], [134], что протоны аминогруппы в N(1)-изомере резонируют в более слабом поле, чем протоны аминогруппы N(2)-изомера. При реакции калиевой соли 5-АТ с 1,2-дибромэтаном соотношение изомеров было 1.5:2.5:1, а с 1,2-дибромэтаном 1:3:1 (1,1'; 1,2'; 2,2').

Дополнительным фактором, свидетельствующим в пользу правильного отнесения изомеров, служит разница температур плавления

(табл. 10), так как известно, что 1,1'-изомер имеет самую высокую температуру плавления, а 1,2'-изомер - самую низкую [111]- [113], [115].

Кроме того, довольно убедительным методом доказательства изомерной принадлежности БАТЭТР (XII-XIV) является сравнение их дипольных моментов. Для 1,5-дизамещенных продуктов характерны более высокие значения дипольных моментов, чем для 2,5-дизамещенных изомеров [135], [136].

Нами, с целью сравнения данных для БАТЭТР с монозамещенными соединениями, были рассчитаны методом MNDO дипольные моменты соединений (VIII-XIV) (табл. 23). Оказалось, что значения дипольных моментов убывают в ряду 1,1'-, 1,2'-, 2,2'-изомеров. Косвенными доказательствами справедливости проведенных расчетов служили данные полученные методом тонкослойной хроматографии R_f (табл. 23). Наибольшее значение R_f в смеси бензол:ацетон (1:1) имеет 2,2'-изомер (XIV), как наименее полярный и вымываемый менее полярным бензолом, а наименьшее значение R_f имеет наиболее полярный 1,1'-изомер (XII). е

2.8. Алкилирование триэтиламмониевой соли 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола 1,3-дибромпропаном и 1,4-дибромбутаном в ацетоне

Взаимодействие триэтиламмониевой соли 5-АТ с 1,3-дибромпропаном и 1,4-дибромбутаном так же завершается в каждом случае образованием трех изомеров XV-XVII и XVIII-XX, однако, определить точное соотношение изомеров в реакционной массе не представляется возможным, так как сигналы протонов несимметричного 1,2 - изомера частично накладываются на сигналы симметричных 1,1'- и 2,2'-изомеров. Тем не менее, при выделении из реакционной массы основным продуктом, как и в случае реакции с 1,2-дибромэтаном, являются 1,2-изомеры: 1-(5-аминотетразол-1-ил)-3-(5-аминотетразол-2-ил)пропан (XVI) и 1-(5-аминотетразол-1-ил)-4-(5-аминотетразол-2-ил)бутан (XIX), соответственно (табл. 24).

Структуры полученных соединений доказаны методами ИК и ЯМР ^1H -спектроскопии, а так же сопоставлением расчетных данных по дипольным моментам с данными тонкослойной хроматографии и сравнением температур плавления.

Проведенные ранее расчеты частот и форм нормальных колебаний тетразола и его производных [69], а так же расчеты осуществленные в последние годы [3] позволили сделать отнесение частот колебаний тетразольного кольца в ИК спектрах исследуемых соединений.

К валентным колебаниям тетразольного цикла в 5-АТ отнесены частоты в области 1605, 1460, 1445, 1298 см^{-1} . Как и в спектрах монозамещенных тетразолов, в ИК спектрах соединений (XV-XX) можно выделить три группы валентных колебаний цикла в области 1600, 1470-1450 и 1265 см^{-1} . Обращает внимание смещение полосы поглощения I группы, обусловленной преимущественно валентными колебаниями связей C-N и N-N цикла в область 1265 см^{-1} , по сравнению с 1298 см^{-1} для 5-АТ, 1279 см^{-1} для 1-метилтетразола и 1352 см^{-1} для 2-метилтетразола. Очевидно, колебания этих связей наиболее подвержены влиянию различных заместителей в кольце.

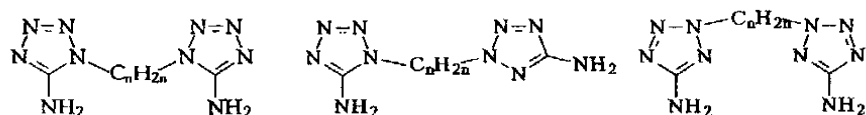
Валентно-деформационные колебания цикла находятся в области 995-1160 см^{-1} , в соединениях (XV-XX) это область 1000-1140 см^{-1} . Неплоскостные колебания цикла расположены ниже 700 см^{-1} .

Исследованные соединения имеют в области 3200-3400 см^{-1} две хорошо разрешенные полосы средней и большой интенсивности, которые идентифицированы как валентные колебания аминогруппы.

В спектрах ЯМР ^1H алканов (XV-XX) содержатся сигналы соответствующих групп протонов (N-CH_2 , CH_2 , NH_2 групп), отличающиеся химическими сдвигами для разных изомеров на 0.05-0.1 м. д. (табл. 24).

Таблица 24

**Бис(тетразолил)пропаны (XV-XVII)
и бис(тетразолил)бутаны (XVIII-XX)**



где $n=3$ (XV-XVII); 4 (XVIII - XX).

№ п/п	Вы- ход, %	Т. пл, °C	μ , D	R_f	ИК спектр, ν , см^{-1}	спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
1	2	3	4	5	6	7
XV	21	220- 221	5.55	0.10	3420, 3350, 1640, 835 (NH_2), 1595, 1575, 1540, 1525,	2.22 м ($2\text{H}, \text{CH}_2$), 4.13 т. ($4\text{H}, \text{N}^1\text{-CH}_2$), 6.75 уш. с. ($4\text{H}, \text{NH}_2$)

1	2	3	4	5	6	7
XVI	47	117- 118	5.08	0.18	1450, 1415, 1290, 1100, 1085, 1015, 1070, 1055, 1030 (цикл),	2.30 м. (2H, CH ₂), 4.17 т. (2H, N'-CH ₂), 4.43 т. (2H, N ² -CH ₂), 6.08 уш. с. (2H, NH ₂), 6.70 уш. с. (2H, NH ₂)
XVII	16	152- 153	2.24	0.39	2910, 2870, 1380, 1350 (CH ₂)	2.42 м. (2H, CH ₂), 4.47 т. (4H, N'-CH ₂), 6.05 уш. с. (4H, NH ₂)
XVII	27	195- 196	5.87	0.11	3415, 3370, 1650, 810 (NH ₂), 1600, 1580, 1555, 1540,	1.71 м (4H, CH ₂), 4.11 т. (4H, N'-CH ₂), 6.65 уш. с. (4H, NH ₂)
XIX	42	108- 109	4.39	0.21	1485, 1470, 1460, 1280, 1110, 1090, 1070, 1025, 995, (цикл),	1.74 м (2H, CH ₂), 1.79 м. (2H, CH ₂), 4.13 т (2H, N'-CH ₂), 1.754.40 т (2H, N ² -CH ₂), 5.93 уш. с (2H, NH ₂), 6.63 уш. с (2H, NH ₂)
XX	15	147- 148	2.25	0.45	2940, 2910, 1380, 1355 (CH ₂)	1.83 м (4H, CH ₂), 4.41 т (4H, N ² -CH ₂), 5.91 уш. с. (4H, NH ₂)

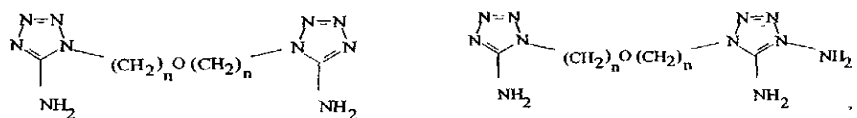
2.8.1 Алкилирование калиевой соли 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола 1,3- дихлордиметиловым и 1,4- дихлордиэтиловым эфирами

Спектры ЯМР ¹H реакционной массы показали, что в результате реакции образуются два изомера в соотношении (6:1), которым было приписано строение 1,1- и 1,2'-изомеров (XXI-XXIV). Из реакционной массы удалось выделить только 1,1'-изомер: 1,5-бис(5-аминотетразол-1-ил)-3-оксапентан (XXI), который был охарактеризо-

ван (табл. 25). В реакции с дихлордиметиловым эфиром образование двух изомеров удалось доказать только по спектрам ЯМР ^1H и хроматографически, так как при выделении продукты осмояются на воздухе. Основным продуктом являются 1,2'-изомеры. Кроме того, при увеличении длины алкильной цепочки увеличивается время реакции, что согласуется с данными [53], [55] (табл. 25).

Таблица 25

**Бис(тетразолил-2-окса)пропаны (XXI-XXII)
и бис(тетразолил-3-окса)бутаны (XXIII-XXIV)**



где $n=1$ (XXI, XXII); $n=2$ (XXIII, XXIV)

№ п/п	Вы- ход, %*	Т. пл, °C	μ , D**	R_f^{***}	ИК спектр, ν , см ⁻¹	спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
1	2	3	4	5	6	7
XXI	38		4.71	0.20	3450, 3340, 1660 (NH ₂), 1620, 1560, 1440, 1400,	4.65 с (4H, N ¹ -CH ₂), 6.68 уш. с. (4H, NH ₂)
XXII	10		3.66	0.52	1260, 1130, 1100 (цикл), 1025 (C-O-C)	4.72 с (2H, N'-CH ₂), 4.88 с (2H, N ² -CH ₂), 6.08 уш. с (2H, NH ₂), 6.70 уш. с (2H, NH ₂)
XXIII	48	210- 212	8.02	0.24	3420, 3330, 1680 (MH ₂), 1605, 1560, 1545, 1470, 1440, 1290, 1270, 1160,	3.72 т. (4H, CH ₂), 4.23 т. (4H, N'-CH ₂), 6.59 уш. с. (4H, NH ₂)

1	2	3	4	5	6	7
XXIV	8		5.58	0.60	1120,1045,995 (цикл), 1270, 1380, 1360 (CH ₂), 1005 (C-O-C)	3.80 м. (4H, CH ₂), 4.40 м. (4H, N-CH ₂), 5.98 уш. с. (2H, NH ₂), 6.61 уш. с. (2H, NH ₂)

* По данным спектров ЯМР ¹H

** Расчеты методом MNDO

*** Элюэнт - бензол : ацетон (1:1)

Известно, что полуэмпирические квантовохимические методы позволяют сравнить термодинамическую стабильность изомеров, причем, так как в этих случаях сравниваются близкие по структуре молекулы, то ошибки, налагаемые ограничениями методов, взаимно компенсируются.

Для решения вопроса о факторах, влияющих на направление реакции алкилирования 5-АТ дигалогеналканами, мы провели расчеты методом PM3 энтальпий образования полученных изомеров бис-тетразолов. Данные расчетов приведены в табл. 26.

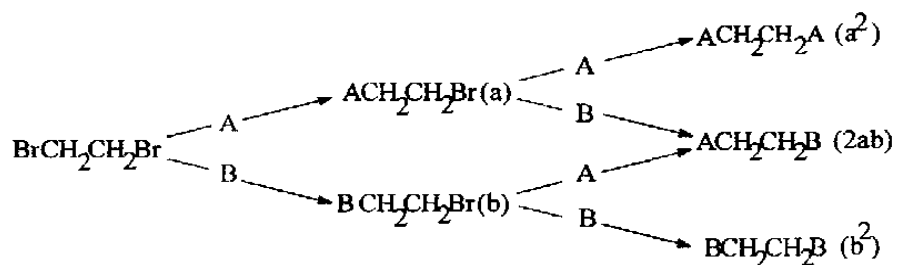
Таблица 26

**Энтальпии образования
бис(5-аминотетразолил)алканов (XII-XXIV)**

Соединение	ΔH° _{обр} , кДж/моль		
	1,1'-изомер	1,2'-изомер	2,2'-изомер
1	2	3	4
Бис(5-аминотетразолил)этаны (XII-XIV)	717.5	728.8	736.6
Бис(5-аминотетразолил)пропаны (XV-XVII)	695.3	704.1	715.7
Бис(5-аминотетразолил)бутаны (XVIII-XX)	683.1	684.9	688.8

1	2	3	4
Бис(5-аминотетразолил-2-окса)пропаны (XXI, XXII)	574.0	578.6	590.2
Бис(5-аминотетразолил-3 – окса)бутаны (XXIII, XXIV)	553.2	560.12	567.9

Принимая во внимание, что 5-АТ является амбидентным соединением с двумя реакционными центрами в кольце, можно записать следующую последовательность стадий для реакции алкилирования [109]:



где А – 5-аминотетразол-1-ил, В – 5-аминотетразол-2-ил.

Если предположить, что соотношение а/б одинаково в двух полу-реакциях, то конечное соотношение продуктов должно подчиняться уравнению $a^2 : 2ab : b^2$ [109].

Однако при изучении спектров ЯМР ^1H обнаружено, что получаемые нами соотношения изомеров не подчиняются этому уравнению. Следовательно, направление алкилирования меняется при переходе от одной стадии к другой. Видимо, на второй стадии реакции кроме всех факторов, влияющих на направление моноалкилирования, необходимо учитывать влияние гетерильного заместителя (5-аминотетразолила).

Для всех соединений в газовой фазе наиболее энергетически выгодным оказывается 1,1'-изомер, а наименее выгодным 2,2'-изомер. Однако в выделяемых из реакционной массы продуктах превалирует 1,2'-изомер. В реакции с дихлорэфирами соотношение изомеров подчиняется термодинамической зависимости.

Известно, что в реакциях, протекающих по S_N2 механизму, большое значение имеют стерические факторы, связанные с трудностями образования переходного состояния при увеличении стерических объемов нуклеофила и субстрата. Следовательно, кроме термодинамики, существуют другие причины, влияющие на соотношение изомеров. Так как процесс проводился при начальных концентрациях реагентов около 1 моль/л, а полная диссоциация тетразолевых солей наблюдается при концентрациях порядка 10^{-3} моль/л [121], то в реакции участвовали ионные пары, и место алкилирования должно зависеть от природы противоиона.

Известно [137], [138], что метод MNDO непригоден для изучения систем с водородными связями, и следовательно, он не мог быть применим для расчета триэтиламмониевых солей 5-АТ. В связи с этим использован полуэмпирический метод AM1 [137], который является модифицированной схемой для расчета систем с водородными связями. Современные полуэмпирические методы позволяют рассчитывать сложные многоэлектронные системы с большим количеством атомов, однако, для уменьшения времени счета и улучшения сходимости геометрия триэтиламмониевых солей предварительно обчислена методом молекулярной механики [138].

В таких растворителях, как ацетон или ДМФА, ионы аммония или триэтиламмония образуют с органическими анионами Н-связанные комплексы [139]. Для тетразолат-аниона возможны различные варианты подобных комплексов. При исследовании методом РСА моногидрата 5-АТ [72], гидразиниевой соли 5-АТ [140] и соли 5-АТ с гуанидином [141] было установлено, что водородные связи возможны не только по Н-атому кольца, но и с атомами водорода аминогруппы. Для триэтиламмониевой соли тетразола авторами [118] принята наиболее энергетически выгодная планарная структура молекулы с водородной связью между N(1) атомом кольца и катионом триэтиламмония.

Для триэтиламмониевой соли 5-АТ нами рассчитаны структуры, где катион располагался над плоскостью цикла (21), был связан водородной связью с N(1) атомом кольца (22), с N(2) атомом кольца (23) и с атомом азота аминогруппы (24) (табл. 27, рис. 30).

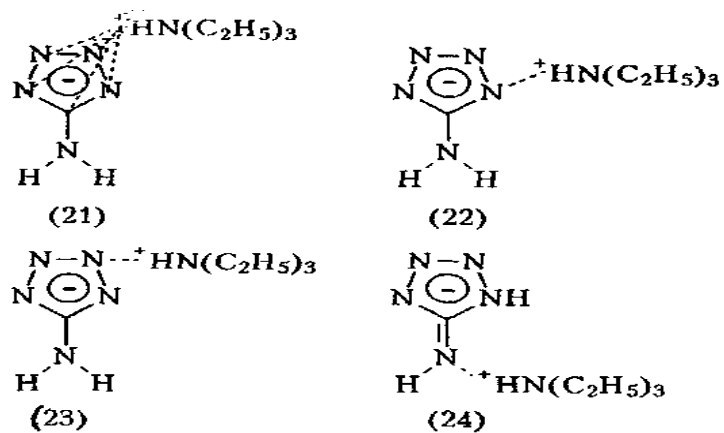


Рис. 30. Модели триэтиламмониевой соли
5-амино- 1(Н)- 1,2,3,4-тетразола (расчет AMI)

Таблица 27

**Заряды на атомах и энтальпии образования
триэтиламмониевой соли 5-аминотетразола**

№ струк- туры	Заряд атома, e							ди- поль- ный мо- мент, D	ΔH^0 обр., кДж/ моль
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	C(5)	N(6)	Нц		
ани- он 5-АТ	-0.302	-0.183	-0.183	-0.302	0.02	-0.381	–		
21	-0.220	-0.178	-0.168	-0.208	-0.250	-0.268	0.293	12.76	466
22	-0.242	-0.045	-0.039	-0.160	0.049	-0.293	0.295	7.51	365
23	-0.196	-0.311	-0.121	-0.182	-0.129	-0.252	0.356	11.36	450
24	-0.245	-0.046	-0.039	-0.162	0.053	-0.300	0.294	7.53	375

Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодна "планарная" структура (22) с триэтиламмониевым катионом, связанным водородной связью с N(1) атомом цикла. При этом меняется распределение зарядовой плотности на атомах азота цикла по сравнению с анионом 5-АТ: на атомах N(2) и N(3) происходит существенное уменьшение зарядовой плотности, а атомы N(1) и N(4) по-прежнему остаются наиболее электроотрицательными в тетразольном цикле.

Таким образом, имея данные об электронном строении, геометрии и энергетических параметрах компонентов реакции, и экспериментальные данные по соотношению изомеров, можно сделать некоторые выводы о механизме реакции. На первой стадии стерические затруднения в образовании переходного комплекса имеют меньшее значение, чем распределение электронной плотности в цикле, и реакция идет преимущественно в N(1) позицию, как это характерно для реакций моноалкилирования солей 5-АТ. При этом в случае калиевой соли 5-АТ выход N(1) изомера должен быть больше, чем при алкилировании триэтиламмониевой соли, в которой, несмотря на большие разницы в зарядовых плотностях между N(1), N(4) и N(2), N(3) позициями (см. табл. 27), объемный катион триэтиламмония препятствует подходу к N(1) атому. При переходе ко второй стадии реакции стерические затруднения при образовании переходного комплекса между солями 5-АТ и бромалканами, замещенными объемным гетерильным остатком, оказываются решающими и реакция идет преимущественно по атому N(2).

Смена направления атаки при переходе от одной стадии реакции к другой позволяет объяснить, почему основным продуктом реакции алкилирования дибромалканами является 1,2-изомер.

При алкилировании калиевой соли 5-АТ дихлорэфирами получаемое соотношение изомеров можно объяснить тем, что увеличение длины алкильной цепочки (реакция с хлорексом) и введение в алкильную цепь менее объемного заместителя, чем CH_3 , уменьшают пространственные затруднения для переходного состояния реакции и преимущественным становится 1,1'-изомер.

На основании полученных данных можно прогнозировать поведение 5-замещенных тетразолов в реакциях алкилирования дигалогеналканами. Когда в C(5) положении находится электроноакцепторный заместитель, то основным продуктом в реакции становится 2,2'-изомер, так как стерический и электронный эффекты совпадают, и ориентируют реакцию преимущественно в N(2)-положение тетразольного цикла. При наличии в C(5) положении электронодонорного заместителя становится возможным получение трех изомеров (1,1'- 1,2- и 2,2'-), причем соотношение изомеров изменяется в зависимости от изменения условий реакции. Основным про-

дуктом при алкилировании дибромалканами становится более термодинамически выгодный 1,2'-изомер.

Аминопроизводные азолов являются важнейшими лигандами в координационной химии [142]. Интерес к аминоказолам вызван и тем, что они - фрагменты важнейших биологических объектов и ответственны за связывание металлов в живых организмах [143]. На их основе созданы лекарственные препараты [143].

Все это привело к разработке нами комплексных соединений, которым посвящен раздел 3.

3. НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АМИНО-1,2,4- ТРИАЗОЛАМИ И БИС(АМИНОАЗОЛИЛ)АЛКАНАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Принципы молекулярного дизайна КС с органическими основаниями, представителями которых являются аминазола, с целью использования в высокоэнергетических композициях изложены в работе [144].

В нашей работе описаны КС, которые предлагаются в качестве компонентов-наполнителей для снижения зависимости скорости от давления в высокоэнергетических композициях.

Таким образом, поскольку основным свойством, характеризующим новое соединение-компонент композиции, является устойчивость, то рассмотрение принципов построения КС начинаем с иона-комплексобразователя. Известно, что переходные металлы образуют стабильные КС [144], поэтому нами выбраны Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II). Широко известно, что эти металлы в составе солей и оксидов являются катализаторами скорости горения высокоэнергетических составов.

Отметим особо, что Fe (III), как отмечено в работе [144], «способно образовывать комплексы с нейтральными азотосодержащими основаниями, но многие из них разлагаются водой при обычных условиях». В дальнейшем нам удалось, за счет выбора аниона и аминазола-лиганда стабилизировать КС на основе Fe (III). Комплексы Fe (II) термодинамически неустойчивы, так как имеют тенденцию к дальнейшему окислению [144], поэтому нами не рассматривались.

В противоположность тому, что соотношение горючее – окислитель для взрывчатых веществ должно быть близко к 1, нашей задачей было уменьшение C/H. Такого эффекта, как оказалось, можно добиться также за счет «разбавления» продуктов сгорания азотом. В этом случае имеет значение соотношение C/H + N, названное нами «коэффициентом разбавления».

От природы аниона, выполняющего роль окислителя, зависят физико-химические свойства, а также температура горения.

Получение КС с 4-АТР [145] позволило установить, что скорость горения сильно зависит от реакционной способности аниона, которая характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом и энергией активации лимитирующей окислительно-восстановительной реакции. Чем ниже окислительно-восстановительный потенциал, тем меньше чувствительность КС к механическим воздействиям. Поэтому нами был выбран анион NO₃⁻.

КС меди имеют скорость горения выше, чем родственные системы, не содержащие металла. Скорость горения КС с нитратами только Cu (II) выше, чем скорость нитратов органических аминов [144].

КС нитратов металлов обычно малочувствительны [144], что подтверждается нами.

Скорость горения зависит от реакционной способности лиганда (при одинаковом металле комплексообразователе и анионе) [144]. Таким образом, сравнивая моноаминоазолы с бис(аминоазолил)алканами, полученными нами, можно предположить, каталитическая активность их будет выше, что далее подтверждено экспериментально. Поскольку лиганд в КС входит в нейтральной форме, то важнейшим фактором становится основность донорных центров. По этому признаку донорные аминогруппы азолов подходят больше, чем сера и кислород; кроме того, более устойчивыми являются КС с полидентатными лигандами.

Раздел посвящен обзору способов получения известных координационных соединений и результатам исследований их структуры физико-химическими методами анализа, а также новых координационных соединений переходных металлов с аминок азолами.

Однако, перед этим приведем практически важные свойства КС, которые могут предъявляться на современном уровне [146] при проведении направленного синтеза:

1. В КС связываются те катионы, которые проявляют свойства сильных комплексообразователей.
2. Слабые лиганды нужны для введения в живой организм микроэлементов без смещения равновесий.
3. Лабильность и инертность КС.
4. Высокая и низкая растворимость КС в полярных и неполярных растворителях.
5. Низкая и высокая летучесть.
6. Высокая и низкая устойчивость.
7. Слабая и интенсивная окраска, диамагнетизм и парамагнетизм.
8. Способность избирательно стабилизировать высшие и низшие степени окисления металлов.

3.1. Способы получения координационных соединений переходных металлов с аминок-1,2,4-триазолами

Синтез координационных соединений с аминок-1,2,4-триазолами в качестве лигандов описан в ряде работ и обзоров [142], [147]-[158]. Обычно синтез проводят при взаимодействии солей металлов и азолов в различных растворителях или при сплавлении их, например, с

галогенидами металлов [142], [145], [147]. Комплексы выделены при взаимодействии водных растворов нитратов металлов и 4-амино-1,2,4-триазола. Соединения $[MT_3](NO_3)_2$ получены в растворах с концентрацией 0,2 г-ион/л при стехиометрическом соотношении М:Т. Показано, что при М:Т=1:4 и 1:6 выделяются комплексы того же состава. Соединение $CuT_2(NO_3)_2 \cdot 0,5 H_2O$ получено при соотношении М:Т=1:2 [151]. В случае трудно растворимых солей применяют метод лигандного обмена [159]. Авторы [151] описали процесс электрохимического образования комплексов металлов с 1,2,4-триазолом в водной среде. Синтезированы координационные соединения на основе 5-АТР [157], 3,5-ДАТР [158], 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола (ТАТР) [159]. Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) получали смешиванием эквимольных количеств гидратов хлоридов РЗЭ с 5-амино-1,2,4-триазолом при рН 5 в этаноле [160]. Позднее описан необычный трехъядерный нелинейный комплекс некластерного типа с 5-АТР, 3,5-ДАТА в качестве лигандов [161].

Взаимодействие H_2PdX_4 ($X=Cl, Br$) с ТР, 5-АТР, 3,5-ДАТА в концентрированных кислотах приводит к образованию ониевых комплексов состава $(LH)_2PdX_4$ ($L=L_1, L_2, L_3, X=Cl, L=L_1, L_2; X=Br$) и $(LH)_2PdBr_2$ ($L=L_3$). Полученные комплексы устойчивы в водных растворах при $pH < 2$, при более высоких рН они претерпевают перегруппировку Андерсона, превращаясь в комплексы $Pd(L)Cl_2$ ($L=L_1, L_2$), $Pd_2(L)(L)Br_3$ ($L=L_1L_2$) и $[Pd_3(L)_4X_4]X_2 \cdot n H_2O$ ($L=L_3; X=Cl, n=3; X=Br, n=2$) [161].

В работе [156] изложена методика синтеза комплексов путем взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола с нитратами, перхлоратами металлов из водных, водно-этанольных и этанольных растворов состава $ML_3 \cdot X_2 \cdot n H_2O$, где $M=Co, Ni, Cu, Cd, Zn$. В работе [162] авторами описаны комплексы тионатов переходных металлов с 4,4'-бис-1,2,4-триазилом по общей методике, представленной ими ранее [163].

Координационные соединения переходных металлов с бис (аминотриазолил)алканами (БАТ) синтезированы нами впервые [10]-[15].

3.1.1. Строение комплексных соединений переходных металлов с amino-1,2,4-триазолами

Единственным методом, позволяющим непосредственно оценить структуру соединений, является метод рентгеноструктурного анализа, однако его применение ограничено сложностью получения достаточно больших монокристаллов. Поэтому для изучения строения комплексов используют ИК и УФ-спектроскопию, ЯМР, ЭПР, магнетохимию, рентгенографию, термогравиметрию.

Так, авторами [156] исследована структура комплексов кобальта, меди и кадмия с 4-АТР. Показано, что все комплексы содержат кристаллизационную воду, (данные термогравиметрии и ИК спектроскопии). Магнитные моменты соединений свидетельствуют о высокоспиновой конфигурации (d^7 , d^8 , d^9) лигандов. Магнитный момент соединения $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ несколько занижен по сравнению с чисто спиновым значением, что характерно для соединений Cu(II) с бидентатными лигандами. Вид спектров ЭПР показывает, что в ближайшем окружении ионов меди находятся четыре атома азота.

С помощью ИК спектроскопии обнаружено, что анион NO_3^- находится в ионном виде, за исключением комплекса $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, в котором серия полос в областях 820-900, 1000-1100, 1290-1460 cm^{-1} свидетельствует как о возмущенном состоянии нитратогрупп, так и об их неравнозначности внутри молекулы комплекса. Авторы предположили, что соединение $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ имеет тетрагонально-искаженную октаэдрическую конфигурацию.

Показано [156], что 4-АТР может координироваться с металлами как моно-, так и бидентатно-мостиковым способом. Авторами [156] на основании анализа ИК - спектров комплексов типа ML_2X_2 , ML_3X_3 , ML_4X_2 предложен критерий, позволяющий различать способ координации. Как отмечено в работе [156], смещение полос валентных колебаний аминогруппы в низкочастотную область может являться результатом не только комплексообразования, но и следствием образования водородных связей между лигандом и анионом, в то время как высокочастотное смещение полос NH_2 однозначно свидетельствует об отсутствии ее координации. Информацию о способе координации можно получить по относительной интенсивности торсионных колебаний гетероцикла в области 600-700 cm^{-1} . Монодентатная координация приводит к нарушению локальной C_{2v} симметрии триазольного кольца, вследствие чего возрастает интенсивность торсионных колебаний, проявляющихся при 690 cm^{-1} . В случае бидентатной координации триазол и его 4-аминопроизводные сохраняют симметрию, и это колебание становится неактивным в ИК спектре.

Проведенное авторами [156] рентгенографическое исследование показало, что соединения ML_3X_2 имеют полимерную структуру. Молекулы 4-АТР выполняют бидентатную мостиковую функцию и входят в координационную сферу металла двумя циклическими атомами азота. Все эти атомы меди имеют октаэдрическое окружение с однотипным искажением: в каждом октаэдре выделены три пары расстояний Cu-N : укороченное-2,019, среднее-2,101, удлиненное - 2,327 Å. Октаэдры наклонены друг к другу под углом, близким к 120°.

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение $[\text{Cu}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Показано, что в экваториальной плоскости атома меди длины связей Cu-N 2,26-2,38 Å. Сделан вывод о тетрагональном искажении полиэдра меди, характерном для квадратно-пирамидальных комплексов. Наличие в комплексе пятикоординационного состава подтверждено методами ИК спектроскопии и термогравиметрии. Смещение полос валентных колебаний связи O-H в область 3400 см^{-1} по сравнению с областью поглощения молекул кристаллизационной воды $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и отщепление молекулы воды в диапазоне $150\text{--}160\text{ °C}$ позволили авторам [156] утверждать, что вода входит во внутреннюю сферу комплекса. Спектр ЭПР типичен для аксиально симметричных систем с $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2,0$, что свидетельствует о значительном обменном взаимодействии между атомами меди в поликристаллическом образце. На основании описанных данных соединению приписана конфигурация квадратной пирамиды. Аминотриазольные лиганды в комплексе монодентатны и присоединяются к атому меди через атом азота цикла, окружая его по квадрату. Пятое координационное место в полиэдре меди занимает молекула воды. Атом меди выходит из плоскости, образованной аминотриазольными кольцами, на $0,1\text{ Å}$. Аминотриазольные циклы плоские и развернуты вокруг атома меди по спирали [156].

В работе [157] рассмотрено строение комплексов меди, кобальта и никеля с 5-АТР. Сопоставлением с ранее полученными данными [131], показано, что при одинаковых концентрациях исходных веществ и отношении металл: лиганд с металлом координируется меньшее число лигандов, чем в комплексах с 4-АТР. Наиболее интенсивны полосы свободного и координированного лиганда в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, связанные с участием атомов азота цикла в координации. Уширение полосы поглощения в области $1320\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ нитратного аниона свидетельствует либо о его слабой координации, либо об электростатическом взаимодействии с ионом металла. Анализ спектров диффузного отражения позволил предположить тетрагонально-искаженную конфигурацию молекулы. Магнетохимические исследования показали, что наиболее удовлетворительно совпадают расчетные и экспериментальные данные в предположении существования бесконечной линейной цепочки антиферромагнитно-связанных спинов, то есть мостиковая связь осуществляется через атомы азота кольца.

Авторами [158] исследован в качестве лиганда 3,5-ДАТА, имеющий большее число донорных атомов азота по сравнению с моноаминопроизводными. Синтез комплексов кобальта и никеля при разных соотношениях М:Л приводит к $\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2$, в то время как медь образует комплексы различного состава: $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2$. В ИК спек-

трах наблюдалось смещение полос поглощения аминогрупп по сравнению с полосами некоординированного диамина на 50 см^{-1} в высокочастотную область.

Ранее [161] методом рентгеноструктурного анализа было показано, что 3,5-ДАТА образует сетку водородных связей NH-N, в которых участвуют все атомы азота и четыре атома водорода. Авторы [161] сделали вывод о том, что смещение полос поглощения νNH в высокочастотную область связано с ослаблением NH-связей при комплексообразовании. Группа полос в области $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ смещается в область высоких частот, что дает основание предположить координацию по атомам азота цикла. Магнетохимическое исследование комплекса никеля показало, что он находится в высокоспиновой конфигурации d_8 . Сравнение УФ спектров комплекса в области d-d-переходов со спектрами комплексов с триазолом и 4-АТР позволило авторам сделать вывод об искаженной октаэдрической конфигурации комплекса с никелем. Для комплекса с кобальтом выбор неоднозначен: соединение может находиться как в октаэдрической, так и в тетраэдрической конфигурации. Характер спектра диффузного отражения комплекса $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2$ предполагает координацию, близкую к октаэдрической и существование хромоформа, образованного из атомов азота и кислорода с преобладанием последних, что свидетельствует о координации нитратных групп.

Спектр диффузного отражения $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$ имеет более сложный характер, чем $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2$. Величина для $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$ $16,4\text{ К}$ близка к Δ для комплексов меди с триазолом и 4-АТР. Авторы предлагают октаэдрическую координацию и строение хромофора, образованного атомами азота. Показано, что между ионами меди существует антиферромагнитный характер взаимодействия. Значение $\mu_{\text{эф}}$ соединения занижено по сравнению с чисто спиновым для конфигурации d^9 . Характер температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ свидетельствует о том, что структура комплекса содержит кластеры с нечетным числом ионов меди, связанных между собой обменными взаимодействиями через атомы азота цикла, однако поведение магнитного момента комплекса плохо согласуется с данной моделью из-за большей величины g-фактора по сравнению с экспериментально найденной для иона меди.

В работе [159] описаны комплексные соединения с ТАТР с целью выяснения влияния числа аминогрупп на координацию лигандов. Комплексы имели в координационной сфере от 4 до 6 лигандов, в то время как с моно- и диаминопроизводными получены комплексы с числом лигандов не более трех. Авторы пришли к заключению, что наличие в лиганде трех аминогрупп в качестве заместителей создает стерические препятствия для образования комплексов цепочечной структуры. Рентгенофазным анализом подтверждено, что все выделенные вещества,

кроме $\text{Ni}(\text{TATP})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллические. Анализ ИК спектров показал смещение полосы ν_{NH} в высокочастотную область по сравнению со спектром лиганда, что свидетельствует об отсутствии координации аминогрупп и об образовании водородных связей. Значительные сдвиги наблюдались в области колебаний $1350\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и в области торсионных колебаний кольца ($660\text{--}700\text{ см}^{-1}$). Число полос в спектрах диффузного отражения комплексов Co и Ni и значения магнитных моментов позволили предположить близкое к октаэдрическому строение координационных узлов. Величины параметров расщепления указывают на присутствие в координационной сфере только атомов азота и реализацию хромофора Mn_6 . Установлено, что расщепление нитратной группы обусловлено особенностями структуры, а не координацией нитратной группы с металлом, а также, что в соединениях присутствуют лиганды с различными функциями. Так, если в $\text{Co}(\text{TATP})_6(\text{NO}_3)_2$ и в $\text{Ni}(\text{TATP})_6(\text{NO}_3)_2$ лиганд монодентатен, то в координационной сфере центрального атома комплекса $\text{Co}(\text{TATP})_4(\text{NO}_3)_2$ находятся как моно-, так и бидентатно-мостиковые молекулы лиганда. Аналогичное строение отмечалось и в работе [164].

В случае комплексов меди с числом лигандов, равным 4, реализуется монодентатная координация триазольного кольца и, согласно [159], возможна координация нитратогруппы, что подтверждено незначительной температурной зависимостью магнитного момента в интервале температур $78\text{--}300\text{ К}$. Для комплексов, содержащих мостиковые бидентатные молекулы, зависимость $\mu_{\text{эф}}$ должна быть существенной.

Координационным соединениям железа (II) с amino-1,2,4-триазолами посвящено незначительное количество работ. Так, Лавренова Л.Г. с сотрудниками синтезировали соединения типа $\text{FeL}_3(\text{NO}_3)_2$, FeL_2Cl_2 , где L-4 АТР. Авторами [155] замечено, что выделенные комплексы меняют цвет с белого при выделении в розовый при охлаждении. Изучение термического поведения комплексов показало, что они обладают термохромизмом. Для этих соединений обнаружен обратимый переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние, имеющий температурный гистерезис, что впервые обнаружено для комплексов с триазолами. Для подтверждения этого факта авторами использована мессбауэровская спектроскопия. Спектры обеих форм характерны для низкоспинового и высокоспинового состояния. УФ спектры низкоспиновой и высокоспиновой форм резко различаются. Наличие одной полосы поглощения в области 550 нм характерно для низкоспиновых комплексов в октаэдрическом состоянии. В спектрах высокоспиновых комплексов полоса при 550 нм отсутствует, но появляется полоса при

920 см, положение которой характерно для высокоспиновой формы комплекса.

Вывод о месте локализации координационной связи сделан по изменению в области торсионных колебаний кольца. Наличие полос в области 620-632 см⁻¹ отнесено к координации лиганда с соседними ионами железа (II) через атомы N₁ и N₂. Расщепление полосы иона свидетельствует о понижении его симметрии, возможном не только в случае координации с металлом, но и за счет действия внешнего поля, когда ион не присоединен к металлу, но внедрен внутрь комплекса.

Из водных растворов в интервале pH=3-7 в зависимости от мольного соотношения реагентов выделены комплексы Pd(L)Cl₂, Pd₂(L)(L)Br₃, Pd(L)Cl (L=L₁, L₂). Для L=L₃ в этом же интервале pH при обычной температуре выделены Pd(L)X₂ (X=Cl, Br), при нагревании - [Pd₃(L)₄X₄]X₂ · nH₂O (X=Cl, n=3, X=Br, n=2) [163].

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что комплексы [Pd₃(L₃)₄X₄]X₂ · nH₂O являются трехъядерными. Три атома Pd образуют треугольник, в котором из трех атомов Pd два связаны двумя мостиковыми лигандами L₃, а с третьим атомом Pd они связаны попарно одной молекулой мостикового лиганда. Все лиганды L₃ находятся в симметричной таутомерной форме и выполняют мостиковую функцию, координируясь атомами азота N₁ и N₂ гетероцикла.

Сравнение ИК-спектров комплексов Pd(L)X₂ (L=L₃; X=Cl⁻, Br⁻) со спектрами трехъядерных комплексов позволяет сделать вывод, что соединения состава Pd(L)X₂ имеют биядерное строение с мостиковым положением, координированных по атомам азота N₁ и N₂, двух молекул лиганда и концевыми атомами галогена, с сохранением конфигурации скелета Pd₂N₄ в форме "ванны".

На основании данных ИК спектроскопии для комплексов Pd₂(L)(L)Br₃ (L=L₁, L₂) предполагается трехъядерное, для Pd(L)Cl (L=L₁, L₂) - полиядерное строение с мостиковым положением соответственно нейтрального и отрицательно заряженного лиганда с координацией по атомам азота N₁ и N₂ гетерокольца.

Соединения, наиболее близкие по структуре к синтезируемым нами веществам, описаны в работе [162]. В качестве лигандов использованы 4,4'-бис-1,2,4-триазилилы. На основании анализа ИК и УФ спектров соединениям приписана октаэдрическая конфигурация. Комплексы соответствовали формуле M₃L₆(NO₃)₆. Мостиковое строение лиганда приводило к образованию полиядерной структуры комплексов.

Таким образом, на основании анализа литературы по координационным соединениям переходных металлов с амино-1,2,4-триазолами можно сделать следующие выводы:

1. Место локализации координационной связи зависит от положения заместителя-аминогруппы и может быть N₂ и N₁, N₄, то есть несет как моно- так и бидентатно-мостиковую функцию.

2. Состав комплексов колеблется от MX₂L до MX₂L₆ (X-Hal) и практически не зависит от основности лиганда.

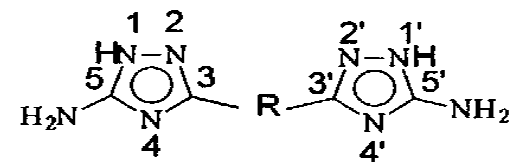
3. Увеличение количества аминогрупп у 1,2,4-триазола при прочих равных условиях не снижает координационное число, а увеличивает.

3.2. Оптимизация синтеза, колебательные и масс-спектры бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов – лигандов новых комплексных соединений

Нами впервые описаны комплексные соединения с бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканами в качестве лигандов, обладающие фунгицидной активностью [165]. Однако описанная ранее технология получения БАТ [166] характеризуется низкими выходами целевых соединений. Кроме того, с целью идентификации этой и подобных групп соединений, следовало провести подробный анализ ИК и масс-спектров.

Нами были исследованы:

бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)] (XXV), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]метан (XXVI), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]этан (XXVII), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]пропан (XXVIII), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]бутан (XXIX), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]пентан (XXX), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]гептан (XXXI), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]октан (XXXII), соответствующие общей формуле:



где R = (CH₂)_p; при p=0 (XXV), 1(XXVI), 2(XXVII), 3(XXVIII), 4(XXIX), 5 (XXX), 7(XXXI), 8(XXXII). (Далее обозначены как L₁- L₈).

Синтез БАТ (XXV - XXXII) включает две основные стадии: конденсацию алифатической дикарбоновой кислоты с аминоксидом (АГ) с образованием диацетиламидогванидина (ДАГ) и щелочную циклизацию ДАГ в соответствующий БАТ. Основными факторами, определяющими выход целевых продуктов, как установлено нами, являются температура на стадии конденсации и pH реакционной среды на стадии циклизации. В табл. 28 представлены основные результаты по оптимизации процесса.

Таблица 28

Оптимальные условия получения бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)алканов (XXV, XXVI, XXIX, XXXII)

№ п/п	R	1 стадия Мольное соотношение ДКК:(АГ·HCl):H ₂ O	Время реакции, час.	II стадия (время реак- ции), час	Выход, %
1	2	3	4	5	6
XXV	-	1:2:7	4	4	75-82
XXVI	CH ₂	1:2:3.5	4	4	46-50
XXIX	(CH ₂) ₄	1:2:14	4.5	4.5	40-43
XXXII	(CH ₂) ₈	1:2:21	4.5	5	49-53

Нами установлено, что оптимальная температура на первой стадии 105 °С, на второй - 95 °С; pH среды на стадии циклизации 10-12. С целью идентификации полученных БАТ проведен подробный анализ экспериментальных ИК (табл. 29) и масс-спектров (табл.31). Выход, температура плавления 3,5-ДАТА и бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)алканов представлены в табл. 30.

Таблица 29

Отнесение полос поглощения экспериментальных ИК спектров 3,5-диамино-1,2,4-триазола бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил) алканов XXV, XXVI, XXIX, XXXII

№ п/п	Отнесение, см ⁻¹
1	2
3,5-диамино-1,2,4-триазол	3110 ср. (ν синфаз. NH ₂), 3320ср, (ν антифаз. NH ₂), 3120 ср. (ν CH), 2990 пл., 2350ср. ш. (ν ассоц NH), 1650 с. (δ NH ₂), 1580ср. (ν ц.; δ NH), 1560 сл. (ν ц.), 1500 с., 1475 ср., 1435 ср. (ν ц.), -(δ ц.), 1240 оч. сл. (σ NH ₂), 1140 ср. (ν NH ₂ ; δ NH ₂ ; δ CH), - (γ NH ₂), 1063 оч. с. (δ ц.; δ NH) - (δ NH; δ ц.), 810 ср. (γ NH; 5 ц.), 725 сл. ш. (δ ц.; δ CH)

1	2
XXV	3355 ср. (ν синфаз. NH_2), 3210 ср. (ν антифаз. NH_2), 3130 ср. ш. (ν CH), 2985 с. 2890 оч. с. ш., 2350 ср. ш. (ν ассоц NH), 1640 с. (δ NH_2), 1580 пл. (ν ц.; δ NH_2), 1560 пл. (ν ц.), 1500 пл., 1480 оч.с. (ν ц.),, 1385 с. (ν ц.), 1255 с. (ν ц.), 1240 пл. (σ NH_2),-(γ NH_2 ; δ NH_2 ; δ CH), 1110с. (δ NH_2), 1065 сл. (δ ц.; δ NH) 980 ср. (γ NH; δ ц.), 810ср. (γ NH; δ ц.), 740 ср. (δ ц.; δ CH).
XXVI	3405 ср. (ν синфаз. NH_2), 3320 ср. (ν антифаз. NH_2), 3180 ср. (ν CH), 2970 пл., 2350 ср. ш. (ν ассоц NH), 1665 пл., 1650с. (δ NH_2), 1600 пл. 1590 с. 1580 пл. (ν ц.; δ NH_2), 1545 с. 1525пл. (ν ц.), 1430 с., 1465 пл., 1415 ср. (ν ц.), 1400 пл. 1425 ср. 1385 ср.ш (ν ц.), 1295 сл. (ν ц.,- δ ц.), 1175 ср.. (γ NH_2 ; δ CH), 1105 с. (δ NH_2), 1065 ср. 1035 сл. (δ ц.; δ NH), 925 ср. (γ NH; δ ц.), 875 ссл.ш. (γ NH; δ ц.), 725 ср. ш. (δ ц.; δ CH).
XXIX	3460 ср. (ν синфаз. NH_2), 3355 с. (ν антифаз. NH_2), 3260 сл. (ν CH), 2980 сл. 2880 пл. 2355 ср.ш. (ν ассоц. NH), 1640 с. 1635 пл. (δ NH_2), 1610 с. 1600 пл. (ν 4; ν NH_2), 1565 с. 1545 пл. 1530 пл. (ν ц), 1490 пл. 1480 оч.с. 1450 с. (ν ц) 1425 ср. 1385 ср. 1350 с. (ν ц), 1300 пл. 1280 ср. (ν ц), 1220 ср., (δ NH_2), 1170 ср.ш. (γ NH_2 ; δ NH_2 ; δ CH), 1110 ср. (δ NH_2), 1075с. 1020ср. (δ ц; δ NH). 920 сл. (γ NH; δ ц), 855 ср.ш. (γ NH; δ ц), 785 ср. 760 ср. 745 сл. (δ ц; δ CH).
XXXII	3460 с. (ν синфаз. NH_2), 3340 ср. (ν антифаз. NH_2), 3220 ср.ш. (ν CH), 3010 ср.ш.- 2990 ср.ш. 2365 ср.ш. (ν ассоц. NH), 1665 пл. 1640 пл. (δ NH_2), 1585 с. 1475 пл. (ν ц; δ NH_2), 1555 ср. 1545 пл. 1525 плі. (ν ц), 1485 с. 1470 пл. 1430 ср. (ν ц), 1405 пл. 1385 с. 1360 ср. (ν ц) 1300 ср. 1250 сл. (ν ц), 1230 ср. (δ NH_2), 1170 ср.ш. (γ NH_2 ; δ NH_2 ; δ CH), 1105 ср. (γ NH_2), 1067 ср.ш. 1040 сл. (δ ц; δ NH), 930 сл. (δ NH; δ ц), 860 ср.ш. 790 сл. (γ NH; δ ц) 745 сл. (δ ц; δ CH).

• Отнесения и обозначения согласно работ [50].

Проведенные ранее расчеты частот и форм нормальных колебаний 1,2,4-триазола и его производных [70], [92] позволяют сделать надежное отнесение полос поглощения и в спектрах БАТ, описанных в патенте [166].

Большой интерес представляет отнесение валентных колебаний кольца, обычно проявляющихся в области $1220 - 1630 \text{ см}^{-1}$. И действительно, в спектрах, исследованных алканов (XXV-XXXII) наблюдаются следующие группы полос поглощения, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям бис-триазольной системы: $1565-1610$, $1520-1565$, $1415-1485$, $1350-1400$, $1250-1300 \text{ см}^{-1}$. Плоские деформационные колебания кольца находятся в области $850-1080 \text{ см}^{-1}$. Неплоские колебания триазольного цикла (изломы) находятся ниже 400 см^{-1} .

Колебания группы NH_2 . Для рассматриваемых соединений в области $3120-3460 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две хорошо разрешенные полосы поглощения средней интенсивности, которые относятся к синфазному и антифазному валентным колебаниям фрагмента NH аминогруппы. Частоты внутренних деформационных колебаний аминогруппы составляют $1580-1665 \text{ см}^{-1}$, а широкие полосы поглощения в интервале $650-900 \text{ см}^{-1}$, частота и форма которых различна в зависимости от степени образования водородных связей, обусловлены внешними деформационными колебаниями аминогруппы.

Следует отметить, что в спектрах БАТ, имеющих "шарнирные" группы $-\text{CH}_2-$ между азольными кольцами соединения наблюдается расщепление ряда полос, характеризующих колебание аминогруппы и триазольного кольца. Этот факт может указывать на то, что триазольные циклы не располагаются в одной плоскости.

Колебания метиленовых групп. Эти группы дают начало двум характеристичным полосам в области 2853 и 2926 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям группы CH_2 . Поглощения, соответствующие деформационным колебаниям метиленовых групп находятся в области 1485 см^{-1} [167].

Однако в данном случае нельзя сделать однозначного отнесения, так как в этой же области поглощает аминогруппа и триазольное кольцо. Вблизи 730 см^{-1} в спектрах БАТ находятся полосы средней интенсивности, которые отнесены к маятниковым колебаниям CH_2 групп.

Таким образом, на основании отнесения ИК спектров можно выделить следующие характеристические валентные и валентно-деформационные полосы поглощения 1,2,4-триазольных циклов БАТ: $1565-1610$, $1520-1565$, $1410-1500$, $1336-1395$, $1250-1300 \text{ см}^{-1}$.

В литературе подробно описаны масс-спектры электронного удара простейших представителей триазолов [168], [169].

Таблица 31

**Масс-спектры бис-3,3'-(5-аминотриазолил)
алканов XXV, XXVI, XXXII**

№ п/п	M/e, у.е.
1	2
XXV	180(M 100), 124(18), 123(0,1), 98(32), 97(11), 71(5), 69(6), 57(10), 55(7), 45(9.1), 44(21), 43(20), 42(7), 29(5), 28(50), 27(6), 18(36).
XXXVI	222(M 47), 193(11), 166(5), 165(6), 125(15), 124(4), 113(5), 112(82), 111(100), 98(183), 97(4), 58(5), 57(4), 56(3), 43(7), 41(5), 32(41), 28(55), 8(65), 17(1 2).
XXXII	278(M,24), 240(12,5), 72(7), 221(2), 209(5), 196(3), 195(5), 182(13), 181(100), 168(19), 167(13), 154(8), 153(48), 140(8), 139(14), 126(6), 125(29), 112(38), 111(95), 99(14), 97(14), 69(8), 58(10), 57(11), 55(14), 43(14), 41(14), 28(19), 18(14).

• В скобках показаны относительные интенсивности пиков ионов, в %.

Масс-спектр БАТ XXV совпадает с данными, приводимыми в литературе [168], [169]. В масс-спектре соединения XXVI пик молекулярного иона M/e=180 является максимальным (табл.31), а остальные ионы отвечают типичным для триазольного цикла разрывам скелетных связей с активным протеканием перегруппировки водорода. Ионы с m/e=97,98 подтверждают наличие метиленового мостика между циклами. Высокая подвижность водорода связана с протеканием в газовой фазе таутомерных превращений как исходного диамина, так и его молекулярного иона [170]. В масс-спектре БАТ XXXII представлен полный набор осколочных ионов, отвечающих разрыву углеводородной цепи, причем разрыв C-C в среднем положении приводит к появлению ионов, пики которых максимальны (m/e=11-100 %). Отсутствие пика иона m/e=139 заметной интенсивности свидетельствует

об относительной устойчивости связи С-С, что соответствует общей концепции устойчивости химических связей при электронном ударе [163]. Наиболее спорным является происхождение пика иона $m/e=183$. Неясно, то ли он образовался в результате последовательного отрыва атомов водорода и молекул азота, то ли в результате распада углеводородного мостика.

Вопрос решался на примере соединения XXXII. Масс-спектр его аналогичен спектру вещества XXX, но в нем присутствует набор ионов, образование которых можно отнести за счет выброса углеводородных фрагментов. Измерение точных масс ионов позволило решить эту задачу. В трех случаях: $m/e=249, 235, 193$, вычисленные из экспериментальных значений масс ионов, их элементные составы подтвердили факт выброса углеводородного фрагмента по составу отвечающего алкильным радикалам $C_2H_5^{\cdot}$, $C_3H_7^{\cdot}$, $C_6H_{13}^{\cdot}$ соответственно.

Вычисленные элементные составы соответствуют гомологическому ряду ионов, образованных в результате разрыва связи С-С углеводородного мостика $m/e=97-195$, в том числе и с перегруппировкой водорода (M/e 98, 112, 137). В случае иона $m/e=151$, хотя номинальная масса и совпадает с массой иона, отвечающего выбросу радикала $C_9H_{19}^{\cdot}$, как показывают точные массы, этот ион другого типа. Ион $m/e=209$, согласно вычисленному элементному составу, содержит триазольное кольцо, всю метиленовую цепь и атом углерода из (5) положения второго триазольного кольца с перегруппировкой двух атомов водорода. Ион $m/e=222$ отвечает типичному распаду триазольных систем с выбросом нейтрального фрагмента с массой 56 а.е.м.

Таким образом, при действии на БАТ электронного удара появляется набор ионов, отвечающих разрыву связи С-С метиленового мостика, в ряде случаев приводящему к выбросу углеводородных радикалов. Предполагаем, что, поскольку в образовавшемся таким образом ионе $[M-R]^+$ присутствуют оба триазольных кольца, это говорит о дополнительном их взаимодействии, минуя метиленовую цепочку, видимо, за счет образования слабых π - π комплексов [171].

3.3. Исследование структуры комплексных соединений Fe (III), Co (II), Ni(II), Cu(II) с бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил) алканами

Комплексы аминоксолов, как указано в одном из последних обзоров по координационной химии этих лигандов [142], представлены преимущественно двумя типами соединений: наиболее распространенными аддуктами общей формулы $MX_n \cdot mL$ и кластерными структурами, в образовании которых участвуют эндо и экзоциклические атомы азота.

3.3.1. Аддукты аминоксолов с Fe(III)

Комплексные соединения Fe(III) с 1,2,4-триазолом и его производными изучены недостаточно [172], [173]. Нами синтезированы комплексы Fe(III) с аминоксизолами: 5-АТР (L¹), 4-АТР (L²), 3,5-ДАТА (L³), бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]ом (L⁴) и бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)метан]ом (L⁵). Комплексы XXXIII-XXXVII не растворимы в воде, ацетоне, мало растворимы в ДМФА и ДМСО, свойства которых представлены в табл. 32, а идентификация с помощью ИК спектров в табл. 33.

Таблица 32

**Свойства координационных соединений Fe(III)
с аминоксизолами 1,2,4-триазола**

№п/п	Брутто-формула	Содержание (найде- но/вычислено), %				Т нир, ° С	μ _{эф} , М.Б.
		Fe	C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8
XXXIII	C ₆ H ₁₃ N ₁₅ O _{9,5} Fe	11.0/ 10.8	14.3/ 13.8	3.2/ 2.5	39.8/ 40.3	180	1.8
XXXIV	C ₃ H _{5,5} N ₉ O _{9,5} Fe	16.5/ 16.7	11.2/ 10.4	1.0/ 1.6	30.1/ 28.2	187	1.8
XXXV	C ₆ H ₁₆ N ₁₈ O _{9,5} Fe	10.3/ 10.1	13.3/ 13.0	3.4/ 3.3	45.6/ 45.0	200	2.7
XXXVI	C ₄ H ₁₁ N ₁₂ O ₉ Fe	13.2/ 12.5	11.3/ 10.2	2.1/ 2.0	39.5/ 39.0	225	Пара- магни- тен
XXXVII	C ₅ H ₁₃ N ₁₂ O _{8,5} Fe	14.4/ 13.8	15.5/ 14.9	3.4/ 3.2	36.1/ 35.6	210	Пара- магни- тен

*Т_{нир} - температура начала интенсивного разложения.

Для удобства восприятия данных лиганды в разделе 3.3.1. обозначены далее в порядке упоминания L¹ - L⁵.

В химии комплексов аминокетонных первостепенным является вопрос о месте локализации координационной связи [142]. Известно [164], что смещение полос поглощения триазольного кольца в высокочастотную область спектров комплексов связано с координацией лигандов через N-атом цикла.

Проведенные ранее [92] расчеты частот нормальных колебаний 1,2,4-триазола и его монопроизводных позволяют сделать отнесение полос поглощения исследуемых соединений. Четыре группы полос валентных колебаний цикла: 1560-1580 (L^{1-4}), 1525-1600 (L^5), 1450 (L^1), 1410-1490 (L^2), 1435-1500 (L^3), 1480-1500 (L^4), 1415-1480 (L^5); 1245 (L^1), 1200 (L^2), 1220 (L^3), 1225 (L^4), 1295 (L^5) - отмечены нами как характеристические. В табл. 33 представлены частоты поглощения в экспериментальных ИК спектрах лигандов L^1 - L^5 и соответствующих комплексов XXXIII-XXXVII и их отнесение.

Величина смещения полос поглощения в коротковолновую область зависит от дипольного момента лиганда изменяясь от 10 до 40 см^{-1} в ряду $L^3 < L^1 < L^2$ (область 1600-1500 см^{-1}). Полосы в области 1500-1400 см^{-1} только в случае L^1 сдвигаются в сторону коротких волн. Этот факт можно объяснить уменьшением силовых постоянных связей, а значит, моновалентной координацией L^1 . В области 1300-1200 см^{-1} полосы претерпевают коротковолновый сдвиг на 45-70 см^{-1} , а в области 1000-900 см^{-1} – на 40-150 см^{-1} . Следует отметить, что полосы в спектре комплекса XXXIII расщеплены в меньшей степени, чем в спектрах комплексов XXXIV и XXXV. Это, а также наличие одиночной полосы поглощения при 645 и слабой 683 см^{-1} в области торсионных колебаний кольца аналогичного комплекса [170] подтверждает координацию L^1 через атом азота в положении 4.

Для 4-АТР (L^2) в работе [174] однозначно установлено, что аминокетонные группы не участвуют в комплексообразовании. Поскольку наименьшая поляризация триазольного цикла наблюдается при моновалентной координации [154], и, кроме того, L^2 имеет больший, чем L^1 , дипольный момент, можно полагать, что в комплексе реализуется бивалентная координация L^2 через атомы N(1) и N(2). Результаты рентгеноструктурного анализа аминокетона L^2 подтверждают такой тип координации и бивалентно-мостиковую функцию [174]. Лиганд L^3 ведет себя при комплексообразовании аналогично L^1 , что отмечено и в работе [158].

Спектр комплекса XXXVII отличается тем, что частоты валентных колебаний цикла в области 1600-1525 см^{-1} понижаются, а полоса при 1295 см^{-1} не смещается; частоты в области 1070-928 см^{-1} повышаются лишь на 10 см^{-1} . Сдвиг ν_u в область более низких частот закономерен вследствие увеличения приведенной массы анализируемого

объекта [175]. Отсюда можно предположить увеличение силовых постоянных связей Fe-N в комплексах XXXVI, XXXVII по сравнению с монотриазольными XXXIII-XXXV, что выражено в высокочастотном сдвиге (табл. 32).

В работе [170] показано, что полосы поглощения в области 670-630 см^{-1} принадлежат деформационным колебаниям триазольного кольца. Наличие в спектре комплексов XXXVI, XXXVII колебаний в этой области доказывает координацию лиганда через атом N(4) каждого из колец и, следовательно, бидентатность L^4 , L^5 . Расчет, проведенный нами в работе [13], свидетельствует в пользу бидентатности L^4 , L^5 за счет координации через атомы N(4) и N(4'). Однако в растворе происходит перераспределение электронной плотности. С помощью ИК спектроскопии нами впервые установлено, что способ координации БАТ-лигандов 1,2-бидентатно мостиковый (сдвиг полос поглощения цикла в высокочастотную область).

В результате сравнения площадей под пиками сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C лиганда L^5 и комплекса XXXVII установлено, что в молекуле комплекса содержится одна молекула бидентатного лиганда (рис. 31).

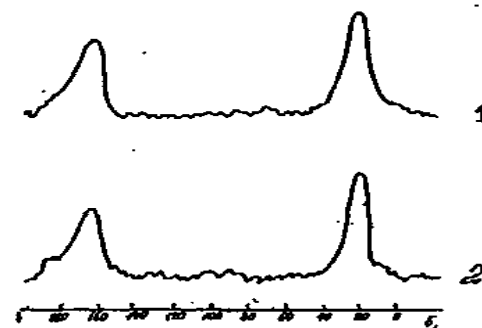


Рис. 31. ЯМР ^{13}C в твердом теле:
1- спектр лиганда L^5 , 2 - спектр комплекса XXXVII

Термограмма комплекса XXXVII показывает наличие кристаллизационной воды (потеря массы 2 %), которая удаляется при нагревании до 150 $^{\circ}\text{C}$. При 200 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект без потери массы, что может быть обусловлено внутримолекулярной перестройкой или изомеризацией.

Второй эндотермический эффект соответствует разложению нитратных групп и отщеплению внутримолекулярной воды и сопровож-

дается потерей массы (31 %). Экзотермический эффект с максимумом при 360 °С с большой убылью массы говорит о разрушении колец триазола и метиленовой цепи и протекает ступенчато. Это еще раз подтверждает некомпланарность циклов в L^4 , L^5 , выявленную расчетным путем [13].

Комплексы XXXIII и XXXIV представляют собой октаэдрические мономерные координационные соединения железа в низкоспиновом состоянии ($\mu_{\text{эф}}=1.8$ М.Б.). Диамагнетизм соединений XXXVI и XXXVII в широком интервале температур можно объяснить образованием полимерной структуры. Полимерный характер комплексов косвенно подтверждается незначительной растворимостью как в полярных, так и неполярных растворителях и довольно высокой термической устойчивостью. Более высокое значение магнитного момента комплекса XXXV ($\mu_{\text{эф}}=2.7$ М.Б.) может быть обусловлено наличием равновесия между высоко- и низкоспиновыми конфигурациями железа (III) или значительным вкладом орбитальной составляющей в магнитный момент. Для выяснения этого вопроса было проведено исследование магнитной восприимчивости комплекса XXXV в интервале температур 20-80 °С (рис. 32 и 33).

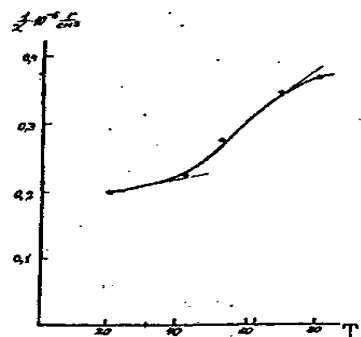


Рис.32. Магнитная восприимчивость комплекса XXXV в зависимости от температуры

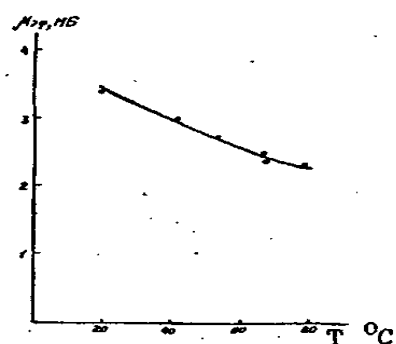


Рис.33. Экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости комплекса XXXV от температуры

Известно, что для d-элементов характерно "замораживание" или "закрепление" орбитального момента под действием электрического поля соседних ионов решетки [176]. В результате в магнитном поле ориентируется только спиновый момент, а орбитальный закреплен и не вносит вклада в суммарный парамагнетизм. Иногда это частичное заморажива-

ние снимается и орбитальный момент начинает вносить свой вклад наряду со спиновым в магнитные свойства. Поскольку при нагревании магнитная восприимчивость комплекса XXXVI не увеличивалась, очевидно, что переход его из низкоспинового состояния в высокоспиновое невозможен. Независимость магнитного момента от температуры характерна для случая, когда орбитальный момент частично "разморожен", что может быть обусловлено особенностями строения кристаллической решетки. Следовательно, повышенное значение $\mu_{\text{эф}}$ комплекса XXXVI связано со значительным вкладом орбитальной составляющей в магнитный момент.

Факт несовпадения магнитных и молекулярных осей для комплексов железа отмечен впервые в работе [177]. Вероятно, такой же эффект характерен и для комплексов XXXVI, XXXVII, что наводит на мысль об их хелатном строении.

И, действительно, в работе [177] описан хелатный комплекс с 3,4,5-тризамещенным 1,2,4-триазолом Fe(III), который при 308 К имеет $\mu_{\text{эф}}$ 2.2 М.Б и находится в низкоспиновой конфигурации с одним неспаренным электроном. Соединение имеет октаэдрическую геометрию.

Недавно появилось сообщение о синтезе нового класса соединений с резким спиновым переходом (СП) [178]. В качестве лигандов были использованы КС железа (II) с ТР и 4-АТР состава $\text{FeL}_3\text{A}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где ТР-1,2,4-триазол, L=4-АТР, A- NO_3^- , m=0. Лиганд - 4-АТР координируется к Fe(II) как бидентатно-мостиковый через атомы N(1) и N(2) гетероцикла. Атомы железа связаны с соседними тремя мостиками -N-N-, что приводит к образованию полимерных цепочек. Координационный полиэдр - искаженный октаэдр, хромофор FeN_6 . Анионы и молекулы воды не принимают участия в координации. Отмечено, что большинство КС обладают резким СП $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. Для аналога полученного нами $\text{Fe}(5\text{-АТР})_3(\text{NO}_3)_3$ состава Fe (4-АТР)₃ • A₂ значения Tc↑ 342 К, Tc↑ 310 и ΔT=32. Полученные нами значения 336, 305, 31, соответственно.

3.3.2. Аддукты бис-3,3'-(5-аминоазолил)алканов с Co(II), Ni(II)

Исследование структуры комплексов кобальта и никеля с некоторыми из БАТ проведено нами в работе [12]. Синтезированы комплексы с БАТ XXV, XXVI, XXIX, XXII в качестве лигандов:

динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)]кобальт	(XXXVIII)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)метан]кобальт	(XXXIX)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)бутан]кобальт	(XL)

динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)октан]кобальт (IXL)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)]никель (VIII L)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)метан] никель (VIII L)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутанаква]никель (VII L)
динитратобис[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)октанаква]никель (VI L)

Соединения XXXVIII-VL отвечают формуле $[\text{CoL}(\text{NO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; VII L, VI L $[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, VIII L, IXL $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 34.

Таблица 34

Состав и свойства комплексных соединений Co(II) и Ni(II)

№ п/п	Цвет	Плот- ность, кг/м ³	Т.пл, К	Элементный состав: найде- но/вычислено			
				C	H	N	M*
1	2	3	4	5	6	7	8
XXXVIII	Сирене- вый	2650	380	14,24/ 13,75	1,70/ 1,72	42,03/ 40,11	17,46/ 16,91
XXXIX	Сирене- вый	2700	395	16,95/ 16,52	2,28/ 2,20	39,72/ 38,57	17,03/ 16,25
VIII L	Сирене- вый	2810	382	23,21/ 23,70	3,65/ 3,46	35,68/ 34,57	15,01/ 14,57
VIII L	Сирене- вый	2900	375	32,25/ 31,30	4,23/ 4,78	32,10/ 30,43	12,65/ 12,83
VII L	Зеленый	2930	385	18,79/ 18,64	2,36/ 2,33	49,75/ 48,93	10,83/ 11,45
VI L	Темно- зеленый	2950	400	23,16/ 22,10	2,91/ 2,95	48,15/ 46,41	10,75/ 10,86

1	2	3	4	5	6	7	8
IVL	Зеленый	3050	392	23,91/ 22,70	3,69/ 3,78	35,02/ 33,10	14,41/ 13,95
IIIЛ	Зеленый	3100	369	32,68/ 31,75	4,28/ 4,81	33,03/ 32,90	12,55/ 12,95

М*— ион-комплексообразователь.

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что как и в комплексах Fe(III), описанных нами в разделе 3.3.1. присоединение иона металла к лиганду осуществляется по атомам азота кольца, а не по атомам азота аминогруппы, о чем свидетельствуют значительные изменения в области колебаний эндоциклических атомов азота цикла. О координации нитратной группы можно судить по наличию в спектрах всех комплексов полос в области 1300-1400 и 1000-1050 см⁻¹, однако, как показал химический анализ, комплексные соединения кобальта и никеля имеют различные составы.

При сравнении дифрактограмм комплексов меди, никеля и кобальта наблюдается их различие. Применение в качестве комплексообразователей кобальта и никеля приводит к аморфизации структуры, но, об образовании комплексов однозначно можно судить по отсутствию на дифрактограммах кристаллических эффектов чистых нитратов. Увеличение числа метиленовых групп в лигандах комплексов кобальта и никеля также приводит к аморфизации структуры; по-видимому, длинная гибкая развязка в молекуле лигандов препятствует процессу кристаллизации соединений.

3.4. Исследование структуры комплексов с Cu(II)

Нами впервые синтезированы комплексные соединения меди (II) с БАТ XXVI-XXXIII:

динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазолил)]медь (IVL),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазолил)метан]медь (IIIЛ),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазолил)этан]медь (III),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазолил)пропан]медь (II),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазолил)бутан]аквамедь (L),

динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазилил)пентан]аквамедь (LI),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазилил)гептан]аквамедь (LII),
динитрато-бис[3,3'(5-амино-1,2,4-триазилил)октан]аквамедь (LIII).

Кроме установления состава и структуры отдельных представителей новой группы интересно проследить как происходит изменение структуры комплексов в зависимости от строения лиганда. Соединения IVL, LIII изучены методами ИК спектроскопии, рентгенографии, химического анализа, ЭПР, ЯМР ^{13}C в твердом теле, магнетохимии и термогравиметрии.

Вопрос о способе локализации координационной связи до сих пор остается дискуссионным [142]. Наиболее распространенным способом локализации для моноаминотриазолов признают эндоциклические атомы азота [179]-[182]. БАТ в качестве лигандов описаны незначительно [183]. Так в работе [183] описан бисимидазольный трехъядерный комплекс меди, 4,4'-бипиридил - лиганд комплекса Fe (III). Ближайшим аналогом описанных нами соединений является $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Btr})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Btr -4,4'-бис- 1,2,4-триазилил [162]. В работе [162] отмечены общие для производных 1,2,4-триазолов особенности ИК спектров:

1. Деформационные колебания кольца находятся ниже 900 см^{-1} . Неплоские полосы поглощения СН связей средней интенсивности - в области 880 см^{-1} .
2. Неплоские колебания кольца (торсионные) всегда располагаются между 600 и 700 см^{-1} и чувствительны к симметрии: разрешенные колебания - сильные, запрещенные - слабые.
3. Плоские колебания кольца отмечены в области $1550\text{-}950\text{ см}^{-1}$.
4. Полоса поглощения очень сильной интенсивности является характеристической ($\delta\text{CH } 1080\text{ см}^{-1}$)
5. Обертоны колебаний цикла, (валентно-деформационные колебания очень высокой интенсивности) расположены в области $1200\text{-}1800\text{ см}^{-1}$.

Поскольку в нашем случае фрагментом лиганда является 5-амино-1,2,4-триазол, то следует подробно остановиться на его ИК-спектре.

В работе [157] представлен спектр 5-АТР в сравнении с комплексами, и в частности $\text{Cu}(\text{5-АТР})_{1,5}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что различие спектров комплексов с 5-АТР определяется в основном не природой аниона или металла, а числом молекул лиганда, входящих в состав соединений.

В спектре 5-АТР присутствуют полосы поглощения СН связей и деформационные - (цикла) средней интенсивности, в том числе и ши-

рокие (260, 320, 650-700(ш), 775(ш), 860, 915(ш)). Плоские колебания кольца находятся в области 1000-1620, т.е. сдвинуты в сторону высоких частот по сравнению с незамещенным 1,2,4-триазолом, что характерно для всех аминопроизводных [142], [152] триазола. Полоса поглощения, отмеченная как характеристическая в работе [173] смещена, соответственно, в область 1000 см^{-1} , и обладает очень сильной интенсивностью.

В области $2730\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения слабой интенсивности с расщеплением, что является доказательством существования межмолекулярной водородной связи [142].

Спектр $\text{Cu}(3\text{-ATP})_{1,5}(\text{NO}_3)_2$ сложнее других комплексов с 5-АТР [157]. В области связей М-Л присутствуют две полосы средней интенсивности. Полосы поглощения в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ этого комплекса изменяются значительно больше всех описанных соединений (три полосы поглощения слабой интенсивности).

Присутствие более одной полосы высокой интенсивности свидетельствует о моновалентной функции 5-АТР, однако лиганд является мостиковым, так как может координироваться разными ионами металла [157], [180].

При комплексообразовании частота полос ($1000\text{--}1620\text{ см}^{-1}$), относимых к валентно-деформационным и валентным колебаниям цикла, понижается [157]. Кроме того, возрастают частоты поглощения 915 и 1000 см^{-1} на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$. Эти факты, а также увеличение интенсивности полос 1620 и 1420 см^{-1} [159] подтверждают вывод о координации по N атому "пиридинового" типа. Вывод о координации металла по N(4) согласуется с расчетом электронной плотности 5-АТР [142]. Дополнительным подтверждением служит появление в спектрах комплекса полосы при 3400 см^{-1} , относящейся к колебаниям иминной NH-группы [10], которая отсутствует в лиганде.

В формировании состава КС существенную роль играют анионы солей. Наибольшую координационную емкость имеют NCV, ClO₄⁻ [125]. Нитрато-ион повышает координационное число (КЧ) меди (II) до шести и способствует образованию октаэдрических структур [145].

В работе [184] рассмотрено строение КС с 1,5-ДАТ и нитратными ионами. Показано, что расщепление на три компоненты ($1035, 1270, 1460\text{ см}^{-1}$) полосы поглощения NO_3^- обусловлено ее координацией с Cu(II). В нашем случае (КС II, LIII) присутствует интенсивная узкая полоса при 1058 , широкая сильная полоса 1435 с плечом 1280 см^{-1} , подтверждающие высказанное в работе [185] предположение.

Полосы поглощения аминогруппы в области $3300, 3200\text{ см}^{-1}$ остаются неизменными [160]. Эти данные свидетельствуют о невозможности

участия атомов экзоциклического азота в координации, что согласуется с выводами работы [142].

Далее представляет интерес сравнить экспериментальные ИК-спектры 5-АТР и БАТ XXV-XXXII с целью нахождения групп характеристических частот поглощения, как это было сделано в работах [92], [97], для 1,2,4-триазола и его производных.

Как показывают расчеты частот и форм нормальных колебаний ТР [92], группы частот 1558-1610; 1516-1550, 1400-1480; 1330-1390; 1240-1300 см^{-1} могут быть характеристичными по частоте. Сравнивая спектр 5-АТР со спектрами БАТ XXV-XXXII заметно отсутствие частот поглощения δN_2 , $\nu_{\text{ц}}$ (1400-1440 см^{-1}) и δCH , (β NH_2 (1050-1095 см^{-1}). Такое резкое отличие в положении полос может свидетельствовать об изменении электронной плотности аминогруппы и пространственном положении циклов.

И, действительно, донорная аминогруппа испытывающая электроакцепторное воздействие бис-системы колец триазола показывает расщепление на две компоненты (ТР-1620, лиганд - 1620, 1664 см^{-1}) за счет усиления связи. В дальнейшем при увеличении метиленовой цепи лиганда (более трех метиленовых фрагментов) происходит снижение частоты за счет уменьшения сопряжения циклов триазола. Здесь сразу отметим, что при комплексообразовании полосы δNH_2 испытывают высокочастотное смещение (КС. IVL, LIII), затем смещаются в сторону низких частот (КС. IIL-IL) и вновь увеличивают частоту (КС. LI-LIII). Такие изменения могут происходить при перемене относительного расположения колец в пространстве или изменении конфигурации молекулы.

Проведенный нами впервые расчет методом молекулярной механики структур лигандов L^1 и L^2 показал, что угол между плоскостями триазольных циклов = 0.2° , тогда как в L^2 - 30° [13]. В последующем, при увеличении количества метиленовых звеньев можно предположить (КС. LI, LIII) увеличение взаимодействия колец за счет образования сэндвичевой структуры типа ферроцена [186]. Такой эффект, подтвержденный расчетом, показал, что ван-дер-ваальсово притяжение между кольцами "стягивает" их между собой (расстояние между металлом и кольцами 1.65-1.66 Å) [186].

Продолжая анализ ИК-спектров БАТ XXV-XXXII отметим отсутствие в 5-АТР колебаний в области 1400-1440 см^{-1} , которые представлены в лигандах и КС IVL-LIII.

В области 1400-1440 см^{-1} в результате образования КС происходит увеличение частоты поглощения на 10-25 см^{-1} . Вывод о координации через атом азота "пиридинового" типа в положении 4 кольца на

основании такого смещения сделан в работе [160] и подтвержден данными [180]-[182].

Следующей областью, где присутствуют колебания БАТ является $1050-1095\text{ см}^{-1}$, что закономерно, так как деформации связей, причем в большей мере для более протяженных лигандов, присущи сложным бис-системам. Кроме того, здесь поглощает NO_3^- . Закономерность в смещении полос отсутствует, по-видимому, из-за наложения многих факторов.

В результате комплексообразования полосы синфазного колебания аминокрупп сдвигаются в сторону более высоких частот до КС L, а далее не изменяют положения, что подтверждает мысль об отсутствии взаимодействия по NH_2 группам. Высокочастотный сдвиг происходит за счет усиления связи аминокруппы и цикла, что находит подтверждение в фрагментации при электронном ударе (см. раздел 3.2).

В заключение анализа ИК спектров отметим присутствие в области $600-700\text{ см}^{-1}$ двух разрешенных полос ($670-675\text{ см}^{-1}$) средней и слабой ($625-645\text{ см}^{-1}$) интенсивности, первая из которых практически не меняет своего положения, а вторая сдвигается в сторону низких частот. Это еще раз подчеркивает факт неравноценности колец, а с другой стороны наводит на мысль о неравнозначном окружении M(II). Видимо, на основании этих фактов нам далее и придется выбирать между биядерной хелатной структурой и бидентатно-мостиковой, когда один ион Cu(II) соединяется с N(4), а другой с N(4') той же молекулы лиганда.

Два неплоских колебания в области деформационных (торсионных) полос поглощения 1,2,4-триазола связывают с его C_s - симметрией. В нашем случае, так же как и для КС кобальта (координационный узел CoN_6) с 4,4'-бис-1,2,4-триазилом, предпочтительна 1,1'-бикоординация и C_s симметрия [162].

Таким образом, из анализа ИК-спектров 5-АТР, БАТ XXV-XXXII и КС IVL-LIII можно сделать предположение о наличии характеристических полос поглощения БАТ ($\nu_{\text{д}} 1400-1440\text{ см}^{-1}$ и $\delta_{\text{д}} 1055-1125\text{ см}^{-1}$). Предположение для подтверждения требует теоретических расчетов спектров.

ЭПР спектры служили подтверждением псевдооктаэдрической координации Cu(II) с 4-этил-1,2,4-триазолом ($g_{\parallel} 2.24$, $g_{\perp} 2.05$) [175]. Ионы меди связаны двойным мостиком 1,2-бидентатно координированных гетероциклических лигандов; изотиоцианатные ионы координированы монодентатно.

Шведские ученые [187] описали структуру бис-(μ -перхлорато)-[бис(μ -имидазолато)бис(перхлорато)октакис(имидазол) тримедь(II)], которая представляет трехъядерный октаэдрически координирован-

ный комплекс меди, связанный двумя имидазольными мостиками. В работе [161] представлен трехъядерный комплекс, связанный двумя перхлоратными группами, которые образуют цепь вдоль c-направления моноклинной ячейки. ЭПР-спектры описывают комплекс как тример, а не полимер. Координационный узел соединения - C_4N_4 (плоский квадрат).

Значение g-фактора КС $Cu(II)$ с 5-АТР (1:3, pH 4.3) $g_{\parallel} 2.27$ $g_{\perp} 2.05$. При большем мольном соотношении лиганда к иону металла в спектрах ЭПР появляется суперсверхтонкая структура атомов азота (семь линий), что свидетельствует об участии в координации более двух атомов азота [177]. Увеличение молекул лигандов в координационной сфере приводит к аксиальному искажению октаэдра за счет спин-орбитального взаимодействия, причем уменьшается магнитный момент [181].

Спектры ЭПР соединений $[CuT_3](NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$, $CuT_2(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$, свидетельствуют о том, что в ближайшем окружении ионов $Cu(II)$ находятся четыре атома азота. Средние значения g-факторов этих комплексов совпадают ($g_{ср}=2.118$) [145]. Повышение значения $\mu_{эф}$ по сравнению с чисто спиновым, предполагающее наличие обменного взаимодействия и мостиковое строение КС, однако, не всегда ведет к таковому. Например, в работе [185] методом РСА доказано наличие сеточной структуры.

В спектре ЭПР $Cu(ДАТР)(NO_3)_2$ наблюдается слабый сигнал, по видимому, соединение действительно имеет полиядерное строение. Уменьшение $\mu_{эф}$ с понижением температуры указывает на антиферромагнитный характер взаимодействия между ионами $Cu(II)$. Величина $1/x(T)$ является нелинейной функцией в выбранном интервале температур [158]. Авторы [158] предположили, что структура КС содержит кластеры с нечетным числом ионов $Cu(II)$, обменно связанных через мостиковые атомы азота. Поведение $\mu_{эф}$ плохо согласуется с моделью треугольного кластера, поэтому предлагается строение реализованное как линейная цепочка из трех ионов $Cu(II)$, связанных мостиковыми лигандами. Реализуется искаженная октаэдрическая координация.

Величина $\mu(T)$ комплекса $CuL_2(NO_3)_2$ ($L=1,5$ -ДАТ) подчиняется закону Кюри ($\mu_{эф}=1.83$ М.Б.). Наблюдается слабая зависимость $\mu_{эф}(T)$ [184]. В пользу бидентатно-циклической координации может свидетельствовать отсутствие зависимости $\mu_{эф}(T)$, однако ЭПР и ИК указывают на бидентатно-мостиковый способ образования КС. Спектр ЭПР содержит широкие размытые полосы, что наводит на мысль о полиядерном строении [187].

Как указано в обзоре [149], для КС азолов типа $\text{MX}_2 \cdot 2\text{L}$ изменения полиэдрических форм весьма существенны. Так, переход тетраэдрических и плоских конфигураций в октаэдрическую подробно обсужден [185] на примере бензтиазольных КС нитратов переходных металлов.

С помощью ЭПР исследовали строение КС IVL-III. В спектрах КС IVL и III наблюдаются симметричные линии с $g_{\text{ср}}$, 2.16 и 2.12 соответственно. Значения g -фактора, определенные по номограмме [188], равны $g_{\parallel} \sim 2.24$ $g_{\perp} \sim 2.06$; 2.18 и 2.05, соответственно. Отсутствие анизотропии разрешения СТС возможно вследствие обменного взаимодействия. Сужение линий ЭПР, кроме этого, происходит из-за быстрых движений парамагнитных частиц друг относительно друга, делокализации неспаренных электронов, их обменного взаимодействия, что и происходит при координации Cu(II) , имеющего неспаренный электрон (d^9). КС III характеризуется более низкими значениями g -тензора ($g_{\parallel} \sim 2.09$, $g_{\perp} \sim 2.02$, свидетельствующими об уменьшении обменного взаимодействия, изменении анизотропии линии ЭПР, что ведет к разрешению СТВ.

Таким образом, в ряду КС IVL - III обменное взаимодействие уменьшается, что должно быть связано с увеличением размеров лиганда (от отсутствия R до $(\text{CH}_2)_2$). Симметричная линия (III) отражает почти чисто октаэдрическое окружение иона металла.

Таким образом, ближайшим аналогом для КС IVL является биядерный комплекс меди с 4-этил-1,2,4-триазолом (4-ЭТР) в качестве лигандов состава $\text{Cu(4-ЭТР)}_2(\text{NCS})_2$ в виде искаженного октаэдра [170].

По данным экспериментов описанных в работе [170] КС IVL представляет полиядерную цепь, связанную двойным мостиком из 4-ЭТР лигандов, координированных 1,2-бидентатным способом и изотиоцианатными ионами, координированными монодентатно. Координационный узел $\text{CuN}_6(\mu_{\text{эф}}=1.86)$.

Анализ значений межплоскостных расстояний, соответствующих нескольким наиболее интенсивным рефлексам на дифрактограмме L^2 , позволяет предположить орторомбическую ячейку с параметрами $a=5.0 \text{ \AA}$, $b=3.3 \text{ \AA}$, $c=7.1 \text{ \AA}$, где одна молекула приходится на одну ячейку. Дифрактограмма комплекса $\text{Cu(БАТ-2)}_2(\text{NO}_3)_2$ очень похожа на таковую БАТ XXVI. Можно предположить, что один атом Cu приходится на две ячейки. Возможен сдвиг соседних молекул на половину периода ($3,5 \text{ \AA}$) вдоль оси C-C, что объясняется стерическими причинами. При замене Cu на Rv характер дифрактограммы несколько изменяется. Сохраняется слоевая укладка и орторомбическая ячейка, но параметр b увеличивается до 8 \AA . На один ион Rv(II) приходится

две молекулы L^2 и два противоиона NO_3 . Применение в качестве комплексообразователей нитратов Ni и Co приводит к аморфизации структуры. Комплексы при этом явно образуются, так как на дифрактограммах отсутствуют и кристаллические рефлексы солей и БАТ. Увеличение числа металльных групп в БАТ до восьми L^8 приводит к тому, что комплекс с $Cu(NO_3)_2$ аморфен. Длинная гибкая развязка в молекуле, по-видимому, препятствует кристаллизации.

Рентгеновская дифрактограмма кристаллов БАТ XXV характеризуется значительным количеством рефлексов, две группы которых резко различаются по интенсивности. Естественно предположить, что группа интенсивных рефлексов возникает вследствие наличия в структуре тяжелого иона меди, причем на одну ячейку приходится один ион меди. Поэтому вполне вероятной представляется укладка, при которой ионы меди расположены вдоль C-C связей между циклами. Такие фрагменты образуют слои, сдвинутые по стерическим причинам друг относительно друга на $C/2=3,5 \text{ \AA}$.

Термогравиметрия также вносит вклад в идентификацию КС. Нитрат меди распадается в три стадии. На первой - (20-55 °C) происходит удаление влаги (2,5 %), сопровождающееся незначительным эндозффектом (табл. 35). Вторая стадия (98-170 °C) характеризуется значительной скоростью протекания процесса, а потеря массы соответствует удалению как кристаллизационной так и внутрисферной воды. Однако три молекулы воды составляют по массе около 22 %, а на этой стадии удаляется около 35 % по массе. Предполагаем, что на этой стадии начинается разложение нитратных групп с выделением молекулярного азота. Кроме того, часть кислорода идет на окисление меди, так как преобладает эндозффект. Пересчет сухого остатка после пиролиза дает 24 %, тогда как теоретическое содержание меди - 26 %.

Таблица 35

Результаты термогравиметрического анализа и энергии активации комплексов II-IV

№ п/п	Стадия тер-молиза	Температура, К	Энергия активации, кДж/моль
1	2	3	4
II	I	325-375	3.5±0.0
	II	420-445	583±0.1

1	2	3	4
L	I	465-400	70±2.0
	II	565-585	410±4.3
LI	I	350-385	2.3±0.0
	II	424-458	603.6±0.2
LII	I	390-433	38.7±0.5
	II	578-599	452.5±3.2
LIII	I	373-407	113.6±1.9
	II	528-566	295.6±0.1
	III	572-701	318.3±2.8

Термолиз БАТ XXVI начинается с удаления 0,5 % по массе влаги (до 353 К). Эндотермический характерный узкий пик (403 К) может соответствовать удалению кристаллической воды (0,5 % масс). Более интенсивный и соответствующий потере 16 % массы эндопик (422 К) приписан разложению аминогрупп L^2 . Здесь еще раз следует подчеркнуть, что и термолиз показывает неравнозначное в химическом отношении положение колец триазола. Термическое разложение происходит в две стадии (второй экзопик 433 К). Третья стадия пиролиза протекает с экзо-эффектом, соответствующим потере 9 % масс вещества и относящемуся к деградации метиленового мостика (R). Очень интенсивный экзопик (573 К) при самой большой скорости (ДТА) разложения - это температурный интервал (558-598 К), в котором происходит термическое разложение колец и активное окисление продуктов сгорания.

Термограмма L^3 (XXVII) в основном похожа, однако, имеет особенности. Так, в области 383-398 К наблюдаем эндопик характерной формы (главный) соответствующий удалению влаги. Три стадии пиролиза соответствуют описанному для L^2 , но сдвинуты в сторону более высоких температур (II – 533 К, III – 613 К и IV – 736 К). Изменение характера распада доказывает уменьшение взаимного влияния π - π -облаков квазиароматических триазольных систем.

Переходя к описанию координационных соединений IIII и III отметим, что термограммы их отличаются более простым видом, чем лиганды. Кроме того, координация металлом несколько увеличивает термостабильность молекулы.

Термолиз КС III отличается от L^2 тем, что пик I стадии имеет экзоэффект и, находясь в области 393-433 К, может соответствовать разложению лигандов внешней сферы (эксплозофорная нитратная группа имеет большую скорость разложения). На II стадии происходит термическое разложение (580-615 К) 49 % массы образца, что при пересчете через молекулярную массу приводит к брутто-формуле КС $CuL(NO_3)_2$. Таким образом, исходя из термограммы, в КС III содержится в пересчете, исходя из оксида (DTG), 18.0 % меди; из брутто-формулы 17.4 %. Термический распад КС III подобен описанному выше. Следует отметить, что произошло упрочение комплекса. I стадия термолиза протекает в пределах 448-458 К, II – 583-618 К. Интенсивность пика экзоэффекта II стадии в 1,5 раза выше. Вычисленное по брутто-формуле содержание меди 16 % (DTG-13,6 %).

Таким образом, с помощью метода дифференциально-термического анализа показано:

1. КС имеют общую формулу $CuL(NO_3)_2$ и соответственно координационный узел CuN_4 .

2. Термостабильность в ряду КС IVL-III повышается.

Поскольку проверка правильности выдвинутой концепции методом РСА невозможна (монокристалл не удалось выделить), то возникла необходимость приложить еще один прямой метод физико-химического анализа - ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле.

Изучили спектры ЯМР ^{13}C КС IVL по сравнению со спектрами L^1 - L^3 . Наблюдаемое уширение сигнала (CH_2) в структуре лигандов в области 27 м.д. и пика в области 154 м.д. позволяет предположить для КС IVL-III полиядерную структуру. Уширение сигнала указывает на координацию, усиление взаимодействия между фрагментами элементарного звена молекулы. Сравнение площадей под пиками подтвердило состав: $(CuL(NO_3)_2)_n$.

Кроме этого, при увеличении размеров лиганда наблюдается сдвиг пика (154 м.д.) в область более низкого поля, что соответствует увеличению силовых постоянных. Неравнозначность атомов углерода в кольце триазола L^1 - L^3 обозначена плечом (165 м.д.), которое сглаживается при координации (пик 156.3 в КС III).

Таким образом, установлено:

1. Стехиометрия: $CuL(NO_3)_2$ (по данным элементного анализа, термогравиметрии, ЯМР ^{13}C в твердом теле, рентгенофазного анализа).

2. Координационный узел CuN_4 (косвенно термогравиметрия, ЭПР, магнетохимия).

3. C_v симметрия и возможная N(4), N(4') координация: квантово-химические расчеты.

На основании имеющихся данных можно предположить следующие структуры:

1. Тройная мостиковая: линейный трехъядерный комплекс, подобный $\text{Ni}_3(\text{TP})(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_8$.

2. Двойная мостиковая возможна при 1,2-координации БАТ и 1,1'-координации.

В нашем случае координация N(4), N(4') и структура с двойным мостиком не подходит по стехиометрии, кроме того, в растворе происходит перераспределение электронной плотности на N(1), N(2)

3. Структура с одним мостиком-молекулой БАТ: двухмерная полиядерная слоистая структура, в которой ионы металла координируют одну молекулу лиганда. Такая структура аналогична $\text{M}(\text{1,2,4-TP})_2(\text{NCS})_2$ комплексу [163]. Комплексы IVL-LIII таким образом имеют полиядерное строение с тетраэдрическим строением координационного узла CuN_4 , где координационные связи лигандов образуются с разными ионами Cu(II).

При увеличении размеров лиганда, начиная с L^5 (четыре метиленовых фрагмента) наблюдается уменьшение g-фактора (ЭПР) и увеличение СТС, что может свидетельствовать об изменении ближайшей координационной сферы. Таким образом, начиная с КС (II) реализуется тетраэдрическая конфигурация молекулы с CuN_4 координационным узлом. Такого рода переходы конфигураций описаны для комплексов с NO_3^- лигандами [185].

С целью получения новой группы с более, чем двумя циклами в молекуле известных соединений использована реакция ацилирования аминоктозолов в условиях низкотемпературной поликонденсации, теоретические основы которой, олигоаминоктозолы и их свойства описаны в разд. 4.

4. ВЛИЯНИЕ СДВИГА АМИНО-ИМИННОГО РАВНОВЕСИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИ- КОНДЕНСАЦИИ

4.1. Ацилирование аминокислот 1,2,4-триазолов и 5-амино-1(Н)- 1,2,3,4-тетразола

Независимо от способа реализации, процессы поликонденсации сложны и зачастую противоречивы, поскольку являются результатом наложения многих переменных и взаимозависимых факторов. Поэтому исследования поликонденсационных процессов носят гораздо более описательный характер, чем это принято в химии мономеров.

Попытки математического моделирования таких систем упоминаются в работах [189], [190].

В такой ситуации возрастает значение поиска эмпирических зависимостей, связывающих характеристики образующегося полимера (например, выход и молекулярную массу) с условиями реакции. Именно такой подход к изучению процессов поликонденсации используется в настоящей работе.

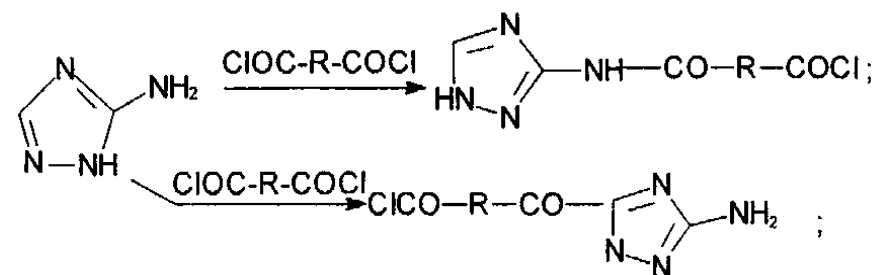
Следует подчеркнуть, что изучение реакции образования полиамидов 1,2,4-триазола осложнено амбидентностью аминотриазолов в элементарных актах ацилирования (амидирования). Поэтому поставленная нами задача исследования процесса полиамидирования с участием ДХА ДКК и аминокислот 1,2,4-триазолов, БАТ и БАТЭТР, помимо закономерностей полимеробразования, требует выяснения реакционной способности аминотриазолов в реакциях ацилирования хлорангидридами ДКК.

Совокупность результатов, полученных при синтезе и исследовании свойств олигоамидотриазолов (ОЛАМТА), а также рассмотрение литературных данных по модельным реакциям позволяют сделать следующие выводы.

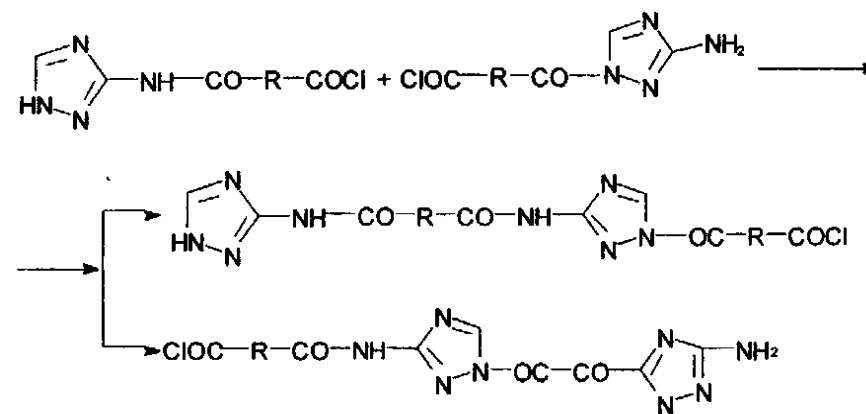
Прежде всего, следует отметить, что показанный на многочисленных примерах факт моноацилирования аминотриазолов как по экзоциклическим аминокетильным группам, так и по кольцевой аминокетильной группе [90], подтверждается и при переходе к дихлорангидридам. Взаимодействие 5-АТР с ДХА адипиновой, себациновой, фумаровой и терефталевой кислотами в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде безводного диметилацетамида приводит к образованию низкомолекулярных полиамидов, содержащих неравноценные звенья

-NH-CO- и >N-CO- , что возможно в случае протекания процесса по следующей схеме:

I стадия. Взаимодействие мономеров:

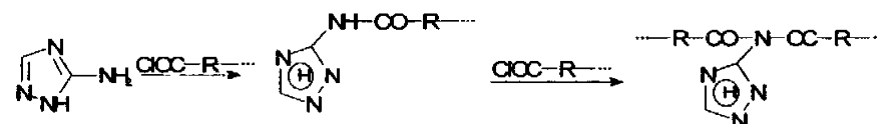


II стадия. Взаимодействие димеров:



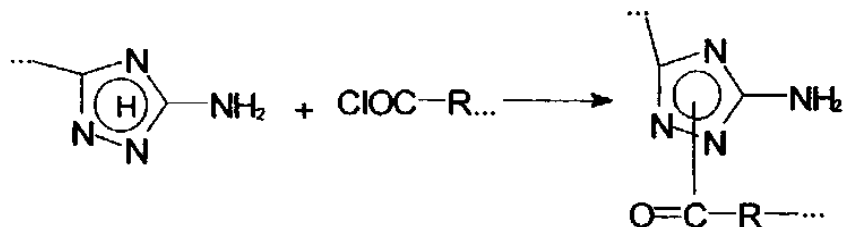
и т.д.

Альтернативным вариантом образования полиамидов на основе 5-АТР и ДХА ДКК теоретически могла быть реакция диацилирования аминогрупп [94]:

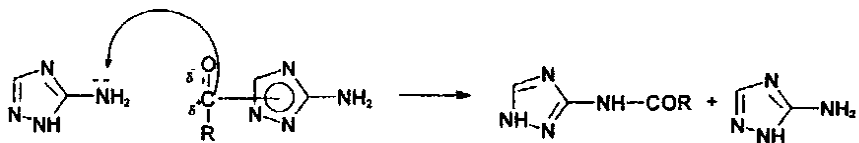


Однако такая схема, предложенная для высокоосновных алифатических диаминов [191], совершенно нереальна в случае низкоосновных аминотриазолов.

В работе [77] высказывается мнение, что ацилирование 5-амино-1,2,4-триазола хлорангидридами карбоновых кислот первоначально идет по кольцу, с образованием N-ацил-3(5)-амино-1,2,4-триазола:

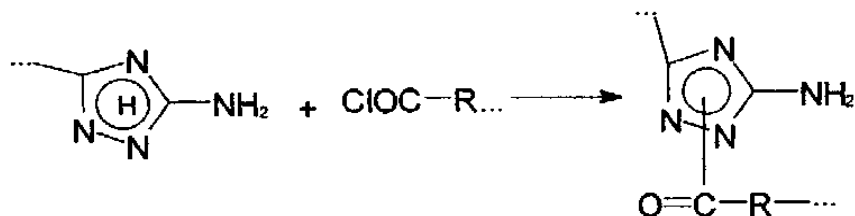


Затем ацильный остаток может минировать в боковую аминогруппу с образованием 3-ациламино-1,2,4-триазола, причем, переацилирование может протекать только по межмолекулярному механизму [77], [191], [192]:

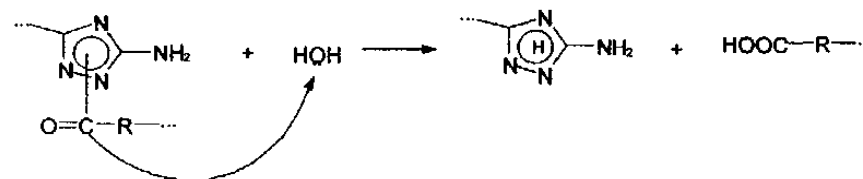


Особо отметим, что по данным работ [77], [191] миграции ацильного радикала из кольца в боковую NH_2 -группу способствует электроакцепторный характер заместителя R.

Полученные нами результаты, а именно синтез ОЛАМТА в различных условиях в том числе и в водно-щелочных растворах, показывают, что ацилирование аминотриазолов может идти не только по кольцу, но и непосредственно в боковую аминогруппу. В самом деле, если предположить, что единственным направлением атаки ацильной группы является гетероцикл, т.е., как полагают авторы работы [193], на первой стадии реакции происходит образование исключительно N-ацилтриазолов:



то, очевидно, в условиях межфазной поликонденсации "газ-жидкость" и "жидкость-жидкость" образование полимерных продуктов было бы исключено, а рассматриваемый процесс сводился бы к катализируемому аминотриазолом гидролизу хлорангидрида:



Кстати, именно такую картину мы наблюдали при проведении реакции 5-АТР с дихлорангидридами ДКК в гетерофазных системах "газ-жидкость" и "жидкость-жидкость". В этом случае вместо ожидавшихся полимеров 1,2,4-триазола были выделены лишь трудноразделимые смеси ди- и тримеров со среднечисловой молекулярной массой до 300.

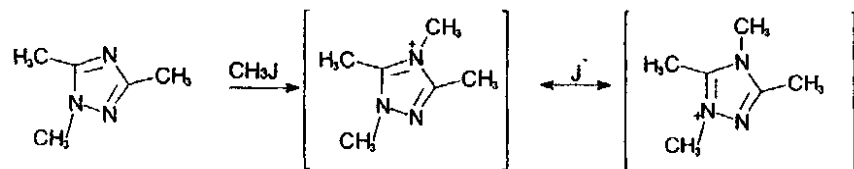
Очевидно, что при взаимодействии АТР с ДХА ДКК имеет место реакция ацилирования кольцевой NH-группы, приводящая в конечном счете к обрыву полимерных цепей на стадиях синтеза или выделения полиамидов. Однако в этом случае параллельно протекает необратимый процесс собственно полиамидирования по реакции ацилирования боковых NH₂-групп, а, кроме того, распад азolidных группировок замедлен благодаря электронодонорному влиянию двух иминогрупп [194]. Все это создает условия для образования триазол-содержащих олигоамидов с высокими выходами.

Кроме того, следует особо отметить представленную нами впервые концепцию amino-иминной таутомерии (раздел 1), позволяющую утверждать, что в этих условиях вероятность атаки ацилирующим агентом кольцевой иминогруппы сопоставима с вероятностью атаки экзоциклической аминогруппы.

Естественно, что для образования высокомолекулярных ОЛАМТА необходимо подавить активность триазольного кольца в реакции ацилирования с тем, чтобы направить взаимодействие БАТ с дихлорангидридами исключительно по стадии амидирования.

В принципе возможны два подхода к решению этой задачи. Первый состоит в замещении подвижного протона 1,2,4-триазольного кольца на нейтральный заместитель, например, алкильный. Однако этот тривиальный прием в случае аминотриазолов не достигает цели, из-за наличия в кольце иминогруппы, способной к электрофильному замещению, что находит практическое подтверждение в работах по алкилированию 1,2,4-триазолов [90], [195], [196], причем показано, что

даже триалкилированные триазолы не теряют способности к дальнейшему замещению за счет кватеризации [197]:



Второй подход заключается в подборе таких условий проведения процесса, которые благоприятствуют целевой реакции полиамидирования и подавляют побочную реакцию ацилирования гетероцикла.

Поскольку протонирование аминотриазолов протекает исключительно по кольцевым атомам азота, а не по боковым иминогруппам, то резонно было предположить, что в кислой среде аминотриазолы будут ацилироваться только по иминогруппам. Однако поставленные нами эксперименты по влиянию pH среды на выход ОЛАМТА показали, что проведение реакции полиамидирования без щелочного акцептора резко снижает выход олигоамидов, а в кислой среде полиамидирование практически не протекает.

Очевидно, такой результат связан с тем, что в молекулах аминотриазолов электронная пара иминогруппы не существует изолированно, а сопряжена с π -электронной системой гетероцикла. Поэтому протонирование кольца заметно снижает не только основность кольцевых гетероатомов, но и основность боковых аминогрупп, а следовательно, и их способность ацилироваться по реакции с ДХА [198]. Соответственно возрастает роль гидролиза обрыва цепи за счет взаимодействия по трем реакционным центрами других побочных реакций с участием ДХА. Все это и приводит в конечном счете к падению степени превращения.

Следует особо подчеркнуть, что независимо от способа и условий проведения полиамидирования, молекулярная масса (М) всех синтезированных олигомеров не превышает 2000 а.е.м. Не приводит к увеличению М и повышение степени чистоты мономеров.

Как отмечено Л.Б. Соколовым [191], образование низкомолекулярных полимеров свидетельствует о значительном влиянии некоего фактора, прекращающего рост макромолекулы. В этом случае влияние других факторов на молекулярную массу сильно искажается или даже нивелируется.

В нашем случае такими факторами наряду с гидролизом являются наличие экзоциклической иминогруппы, образование азолидов (в

случае аминотриазолов) и разнотенность, когда ацилированию подвергается 5-аминотетразол.

Таким образом, рассмотрение зависимостей выхода и молекулярной массы синтезированных веществ от условий реакции свидетельствуют о принципиальной невозможности получения высокомолекулярных полиамидов методом неравновесной поликонденсации в силу присущей аминотриазолам реакционной двойственности в элементарных актах ацилирования.

Что касается сравнительной реакционной способности боковых иминогрупп и пиррольных атомов азота гетерокольца в реакции с хлорангидридами, то нам представляется наиболее удобным объяснение с позиций принципа "жестких и мягких кислот и оснований" (ЖМКО)[191], [196].

Как известно [53], пиррольный атом азота 1,2,4-триазола является в общем случае σ -акцептором и π -донором, т.е. обладает отрицательным индукционным и положительным резонансным эффектами. Этим объясняется высокая поляризуемость ("мягкость") 1,2,4-триазольного цикла в реакциях электрофильного замещения, напротив, боковая иминогруппа за счет меньшего собственного объема и более локализованного заряда обладает меньшей поляризуемостью, т.е. большей "жесткостью" по сравнению с гетероциклом.

С другой стороны, хлорангидрид, молекула которого не содержит электроноакцепторных заместителей (ацетилхлорид, бензоилхлорид и т.п.) является более поляризуемым ("мягким") электрофильным соединением, чем его аналог, содержащий электроноакцепторные группы.

Поэтому "мягкое-мягкое" взаимодействие ацетилхлорида с атомом азота триазольного кольца и "жесткое-жесткое" взаимодействие боковой аминогруппы с хлорангидридами галоидалкановых кислот происходят легче, чем взаимодействие частиц с противоположным типом жесткости и мягкости.

Таким образом, с позиции принципа ЖМКО получают объяснение результаты модельных реакций 5-АТР с хлорангидридами различных карбоновых кислот, приведенные в работах [166], [199].

Поскольку в молекулах ДХА алифатических и одноядерных ароматических ДКК обе группы $-\text{COCl}$ испытывают обоюдное электроноакцепторное воздействие, т.е. являются "жесткими" электрофилами), то очевидно, что реакция между ДХА и АТР должна протекать преимущественно по боковым иминогруппам, что и наблюдается на практике на примере образования ОЛАМТА. Однако параллельно протекающая реакция ацилирования гетерокольца ведет к прекращению роста полиамидной цепи на ранних стадиях поликонденсации,

что исключает образование полиамидотриазолов с высокой молекулярной массой.

В заключение следует отметить, что предложенное нами объяснение направленности реакции ацилирования аминотриазолов хлорангидридами карбоновых кислот в рамках принципа ЖМКО предполагает иную схему, чем та, что рассматривается до сих пор [166], [199]. В отличие от схемы, по которой ацильная группа сначала атакует кольцо аминотриазола, а затем под влиянием тех или иных факторов мигрирует в боковую аминогруппу, нами предлагается схема прямой атаки ацилрадикалом либо боковой иминогруппы, либо кольцевых атомов азота, в зависимости от жесткости и мягкости агента и субстрата.

4.2. Полимеры, содержащие фрагменты 1,2,4-триазола и 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола

Большой научный и практический интерес, который представляют полимеры на основе 1,2,4-триазола и 5-аминотетразола отражается в значительном числе посвященных им публикаций [87], [198]-[206]. Поликонденсация 5-АТ описана незначительно. Так, в среде пиридина с ДХА ДКК на холоде 5-АТ взаимодействует с раскрытием цикла, а образующийся полимер содержит в элементарных звеньях оксадиазольные фрагменты [207]. Практически все известные на сегодняшний день полимеры ТР можно разделить на две группы: продукты полициклизации производных ДКК с гидразинами (политриазолы) и продукты полимеризации непредельных, в основном, винильных производных 1,2,4-триазола и тетразола - это карбоцепные полимеры, содержащие гетероциклический фрагмент в боковой цепи.

4.2.1. Политриазолы

Первые сведения о политриазолах появились в 1939 году, когда был получен волокнообразующий полимер при нагревании ангидрида адипиновой кислоты с гидразином [208]. Позднее таким полимерам была приписана структура поли-4-амино-1,2,4-триазолов, связанных метиленовыми фрагментами в положениях 3 и 5 цикла [209], [210].

Впоследствии рядом авторов было показано, что полиаминотриазолы различного строения могут быть получены при нагревании ДКК или их производных эфиров, ангидридов, нитрилов и амидов с гидразином или из дигидразидов ДКК [209], [210].

Поли-1,2,4-триазолы получены нагреванием амидогидразида ДКК или эквивалентных количеств ДКК, гидразина и аммиака [205] действием азотистой кислоты на поли-4-амино-1,2,4-триазолы [211].

Коршак с сотрудниками [212] нашли, что полностью ароматические поли-1,2,4-триазолы получают при поликонденсации дигидразидов ароматических кислот с дихлорангидридами ДКК.

В ряде работ [213], [214] показано, что длительное нагревание поли-1,3,4-оксадиазолов или исходных полигидразидов в присутствии первичных аминов приводит к замене атома кислорода в оксадиазольном цикле на остаток амина.

К недостаткам рассмотренных полимеров 1,2,4-триазола следует отнести прежде всего трудности, связанные с их получением. Синтез политриазолов требует применения специального оборудования, инертной атмосферы, нужны высокие температуры (200-300 °С) и многочасовые выдержки [215]-[227].

4.2.2. Полимеры с фрагментами 1,2,4-триазола в боковой цепи

Полимеризация непредельных производных 1,2,4-триазола приводит к получению карбоцепных полимеров с гетероциклом в боковой цепи. С помощью радикальных инициаторов синтезированы поли-1-винил-1,2,4-триазол, поли-1-винил-5-амино-1,2,4-триазол, поли-1-винил-3,5-диметил- и поли-1-винил-3,5-дифенил- 1,2,4-триазолы, поли-1-акрилоил- и 1-метакрилоил- 5-амино-1,2,4-триазолы [217]-[221].

В ряде работ [217], [218], [220], [221] описано получение сополимеров непредельных производных сим-триазола со стиролом, акрилонитрилом, винилацетоном, метилметакрилатом и другими мономерами.

К недостаткам полимеров данного класса следует отнести, во-первых, трудности, связанные с получением, очисткой и хранением исходных мономеров. Единственный разработанный на сегодняшний день способ получения винилтриазолов - винилирование 1,2,4-триазолов ацетиленом под давлением - является трудоемким и опасным процессом, требующим применения специального оборудования, высоких температур и давлений. При винилировании образуется трудноразделимая смесь изомеров [95], отмечаются низкие выходы целевых продуктов и трудности, связанные с регенерацией растворителей [206].

Во-вторых, немалые трудности связаны с самим процессом полимеризации непредельных триазолов. Это - повышенные требования к чистоте и точности дозировки исходных мономеров, инициаторов и промоторов, необходимость поддержания глубокого вакуума, высок-

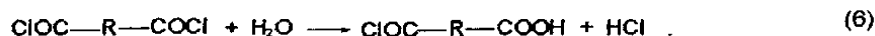
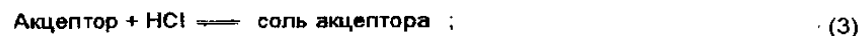
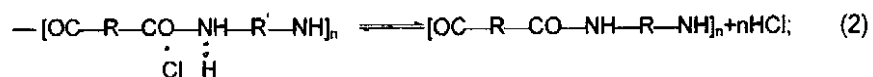
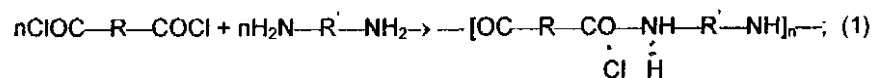
ой температуры и инертной атмосферы, а также сложность разделения и очистки целевых продуктов [223].

Сведения о триазолсодержащих высокомолекулярных соединениях (ВМС) конденсационного типа ограничены упоминанием о получении аминотриазолаальдегидных смол не установленного состава [62], [228]. Между тем, представители конденсационного типа полимеров, и, прежде всего, полиамидов, хорошо известны как материалы с ценным комплексом свойств [62], [229].

Одним из основных видов неравновесной поликонденсации является процесс взаимодействия ДХА ДКК кислот с диаминами, приводящий к образованию линейных полиамидов.

4.2.3. Механизм процесса поликонденсации диаминов дихлорангидридами дикарбоновых кислот

В настоящее время можно считать установленным, что ацилирование алифатических и ароматических аминов в условиях неравновесной поликонденсации происходит по механизму нуклеофильного замещения S_N2 , считая субстратом хлорангидрид [87]. В результате нуклеофильной атаки карбонильного углерода происходит образование протонированного амида, легко теряющего протон в присутствии основания. Акцептором протона может быть также аминогруппа в молекуле диамина или на конце олигомерной цепи. Вода также может выполнять функцию переносчика протона. Протонированная аминогруппа легко регенерируется в свободную аминогруппу в водной фазе при наличии неорганического основания. В целом процесс поликонденсации дихлорангидридов ДКК с диаминами включает протекание нескольких конкурирующих реакций, выражаемых следующими уравнениями [225]:



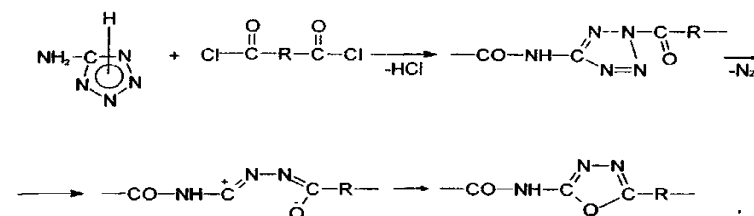
Первые три реакции способствуют образованию полиамида, последние же, приводя к нарушению эквимолекулярного соотношения исходных мономеров, стимулируют обрыв растущей полимерной цепи, то есть вызывают уменьшение молекулярной массы и фактического выхода полиамида. Природа промежуточного активированного комплекса на первом этапе взаимодействия еще окончательно не выяснена. Можно полагать, что в результате известной поляризации связи в ДХА карбокатион карбонильной группы является центром атаки свободной пары электронов атома азота аминогруппы [87].

Межфазное полиамидирование, как и полиамидирование в растворе, протекает с большой скоростью. Абсолютные скорости модельных реакций взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот с первичными аминами в гомогенном растворе имеют величины порядка $10^2 \div 10^6$ моль/л·с [87], [229]. Поэтому обычно реакции низкотемпературного полиамидирования как и большинство реакций межфазного полиамидирования заканчиваются за несколько минут. Влияние на процессы поликонденсации акцептора хлористого водорода описано в работе [212]. Кроме того, на выход и свойства влияют соотношение мономеров, монофункциональные соединения [87], образование циклов [229], реакции переацилирования и переамидирования [191], [226].

4.3. Ацилирование и поликонденсация 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола

Ацилирование 5-АТ уксусным ангидридом при длительном нагревании протекает с образованием соответствующих производных 5-амино-1,3,4-оксадиазолов [129]. Существуют примеры ацилирования 5-АТ, когда взаимодействие идет по аминогруппе и не затрагивает кольцо [90].

Взаимодействие 5-АТ с дихлорангидридами ДКК в среде пиридина описано в работе Стойческу-Криват [207]. Оно протекает по полимеризационному механизму в течении нескольких суток с образованием полиамидов, содержащих 1,3,4-оксадиазольные звенья. Характеристическая вязкость полимеров, определенная в N-метил-2-пирролидоне (0,5 %-ный р-р) равна 0,2 дл/г.



Таким образом, по мнению авторов, ацилирование тетразольного кольца происходит по положению 2, далее цикл раскрывается с элиминированием азота и вновь замыкается в термодинамически более выгодный 1,3,4-оксадиазольный цикл.

4.4. Способы проведения конденсационного полиамидирования

Как уже упоминалось, наибольшее распространение получили способы синтеза полиамидов межфазной и низкотемпературной поликонденсацией в растворе.

Межфазная поликонденсация, в свою очередь, может быть осуществлена в нескольких вариантах, из которых наиболее употребительными являются межфазная поликонденсация в системе «жидкость-жидкость» и межфазная поликонденсация в системе «жидкость-газ» [191].

4.4.1. Межфазная поликонденсация в системе «жидкость-жидкость»

Функции растворителя при низкотемпературном полиамидировании многочисленны. Он должен хорошо растворять исходные мономеры в образующийся в ходе реакции полимер, поглощать и химически связывать выделяющийся хлороводород, обеспечивать теплоотвод из среды реакции, быть инертным по отношению к мономерам. Практика показала, что наилучшим образом всем этим условиям отвечают амиды и среди них ДМАА [191].

Часто для увеличения растворяющей способности органической среды и образования более высокомолекулярных полимеров к ДМАА добавляют неорганические соли (обычно LiCl). В таких случаях говорят о поликонденсации в амидно-солевых системах.

Существенное влияние на поликонденсацию в растворе ДХА ДКК с диамином оказывает температура. В большинстве случаев лучшие результаты с точки зрения выхода и молекулярной массы полиамида достигаются при низких температурах опытов от +20 до –30 °С. Повышение температуры связывают с резким усилением роли побочных реакций [87], [191], [229].

Гетерофазная поликонденсация может быть осуществлена в стационарных условиях путем соединения растворов мономеров и удаления пленки образующегося полимера с поверхности раздела фаз, или при перемешивании. Для полиамидов лучшие результаты отмечаются в случае проведения процесса при перемешивании [87], [191].

Анализ большого числа экспериментальных работ показал, что увеличение скорости перемешивания способствует росту выхода и молекулярной массы полимеров; ограничение скорости объясняется чисто техническими трудностями, связанными с быстрым вращением мешалки [191].

Существенную роль в межфазном полиамидировании играет концентрация растворов реагирующих веществ. В большинстве случаев лучшие результаты получаются, когда процесс проводится в довольно разбавленных растворах (0.01-0.02 моль/л) [230].

При получении каждого конкретного полимера существует своя определенная зависимость между молекулярной массой, выходом полимера и концентрацией реагирующих веществ [230]. По-видимому, при оптимальных концентрациях раствора достигается наиболее благоприятное соотношение исходных веществ в зоне реакции, которое во многом определяется скоростью диффузии компонентов в зону взаимодействия. Эти зависимости сложны, так как они определяются многими химическими и физическими факторами и для каждого случая могут быть определены лишь экспериментально [87].

Одной из особенностей гетерофазной поликонденсации в системе жидкость-жидкость является возможность успешного проведения ее при относительно низких температурах (15-25 °С, а иногда и ниже). Повышение температуры в большинстве случаев сопровождается уменьшением молекулярной массы и выхода образующегося полимера [244], хотя и имеются и обратные примеры [248]. Очевидно, что с ростом температуры ускоряются как реакции образования полимеров, так и побочные реакции, приводящие к обрыву полимерной цепи, поэтому результирующее влияние температуры на течение процесса будет специфичным для каждой конкретной реакционной системы.

В литературе нет однозначного мнения, какой тип органических растворителей благоприятен для проведения межфазного полиамидирования. В некоторых работах высказывается мнение, что для получения высокомолекулярных полиамидов необходимо, чтобы растворитель вызывал лишь набухание образующегося полимера [178], [218], в других работах, наоборот, чтобы полимер был растворим в органической фазе [226], [227], [230]. Наиболее часто применяются алифатические и ароматические углеводороды [232] и их хлорированные производные [232]-[234].

По мнению Турецкого и Соколова [235] большое значение при синтезе полиамидов межфазной поликонденсацией имеет величина

поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Лучшие результаты получены при использовании систем октан/вода ($\sigma = 50.8 \cdot 10^{-5}$ н/см) и CCl_4 /вода ($\sigma = 45.0 \cdot 10^{-5}$ н/см).

Для некоторых реакционных систем применялись добавки эмульгаторов [235]. Влияние эмульгаторов в системе жидкость-жидкость двойственное: с одной стороны они повышают эффективность перемешивания, с другой - снижают качество полимеров, и, следовательно, молекулярную массу полиамидов. Очевидно, поэтому разными авторами получены противоречивые результаты: отмечалось и небольшое положительное влияние эмульгаторов [236] и ухудшение качества полиамидов, полученных с их применением [236], [237].

В качестве акцептора хлористого водорода лучше всего применять едкие щелочи (NaOH , KOH) в количествах от 0.5 до 2.0 эквивалентов на 1 эквивалент диамина [236], [237]. При этом установлено, что в случае низкоосновных ароматических диаминов лучшие результаты получаются при конденсации в слабокислой среде [234], [236], [237], то есть при отношении количества щелочи к диамину в пределах от 0.5 до 1. Применение органических акцепторов (пиридина) не рекомендуется [238].

Скорость процесса гетерофазного полиамидирования обычно очень велика, так что для завершения образования полимера достаточно 10-15 минут [233], [235], а при эффективном перемешивании – нескольких минут [234]-[237].

4.4.2. Межфазное полиамидирование в системе "жидкость-газ"

При синтезе полиамидов этим методом поликонденсация проводится на границе раздела раствора диамина и газообразного ДХА ДКК. В газовой фазе удобнее использовать дихлорангидриды, так как они более летучи, чем диамины. Контакт мономеров при поликонденсации на границе раздела "жидкость-газ" легче всего осуществить путем барботирования газообразного мономера в воде через слой другого мономера. Благодаря высоким скоростям реакции и малой растворимости газообразного мономера в воде процесс поликонденсации в таких системах носит ярко выраженный гетерофазный характер [191]. На примере синтеза полиоксамидов из алифатических диаминов и оксалилхлорида Соколовым и Астаховой [239] показано, что в качестве жидкой фазы могут быть использованы различные растворители, однако, лучшие результаты были получены при использовании воды.

Повышение температуры при полиамидировании на границе раздела жидкость-газ приводит к увеличению как выхода, так и молекулярной массы образующегося полимера [240], причем, эта зависимость наиболее выражена вблизи точки кипения раствора [241], [242].

Зависимости молекулярной массы и выхода полиамида от концентрации мономеров диамина имеют вид кривых с максимумами [241], [242].

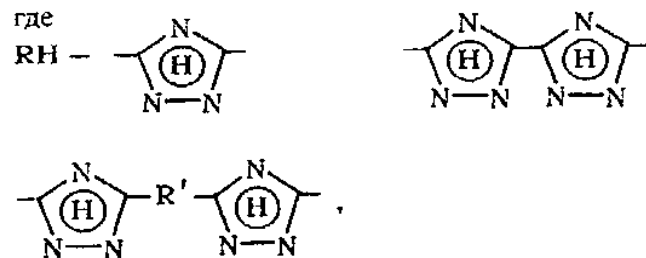
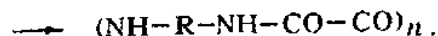
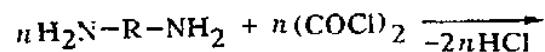
Диапазон оптимальных концентраций диамина составляет 0.02-0.20 моль/л в зависимости от природы диамина. Увеличение концентрации свыше 0.3 моль/л приводит к резкому снижению выхода и молекулярной массы [239], [241].

Значительное влияние на газожидкостную поликонденсацию оказывает рН водной среды, причем в зависимости от строения исходного диамина при поликонденсации оксалилхлорида с алифатическими диаминами лучшие результаты получаются, когда реакция проводится в слабощелочной среде [241], напротив, в случае ароматических диаминов полиоксамиды большей молекулярной массы и с более высоким выходом получаются при добавлении в водную фазу кислоты, что обусловлено усилением основности ароматических диаминов в кислых средах [239]. Добавки эмульгаторов бесполезны или даже вредны [239]. Влияние других факторов на протекание процесса газофазного полиамидирования в литературе не описано. Независимо от способа проведения процесс неравновесного полиамидирования предполагает наличие мономерной пары диамин дихлорангидрид. Гетероциклический фрагмент может быть введен в полиамидную цепь в составе любого из мономеров, однако, практически возможны только варианты типа диаминоотриазол дихлорангидрид ДКК.

4.5. Синтез олигооксамидов на основе бис-3,3-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов

4.5.1. Поликонденсация в системе «газ-жидкость»

Сведения об ОЛАМТА с фрагментом amino-1,2,4-триазола в основной цепи макромолекулы отсутствуют. Нами впервые получены олигооксамиды [242] LV-LIX ацилированием 3,5-ДАТА (LX), БАТ XXV, XXVI, XXIX, XXXV оксалилхлоридом (ОХ) в условиях межфазной конденсации в системе " газ-жидкость " по схеме:



при $n=0$, $\text{R} = -\text{NH}_2$ (R в LV = $-\text{NH}$; R , R' -отсутствуют); $n=0$ (LVI); $n=1$ (LVII); $n=4$ (LVIII); $n=8$ (LIX).

Таким образом синтезированы олигооксамиды: олиго(3,5-диамино-1,2,4-триазолил)оксамид (LV), олиго[3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазолил)]оксамид (LVI), олиго[3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазолил)-метан]оксамид (LVII), олиго[(3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазолил)бутан]оксамид (LVIII), олиго[3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазолил)октан]оксамид (LIX).

Получение олигооксамидов с оптимальными характеристиками потребовало исследования условий их синтеза. Среда, в которой проводился процесс (водно-щелочной раствор), позволяет использовать все исходные БАТ. Влияние условий на выход олигомеров LV-LIX показано на рис. 34.

Влияние концентрации мономеров. Речь идет только о концентрации диаминов в водной фазе, поскольку ОХ используется в виде паров. Процесс полиоксамидирования складывается в основном из двух конкурирующих параллельно протекающих реакций: основной - взаимодействия БАТ с дихлорангидридом с образованием полиамида, и побочной реакции - гидролиза ОХ в водно-щелочной среде. Однако характер зависимостей отличается от аналогичных в случае использования алифатических [239] и ароматических [242] диаминов. Авторы работ [239], [242] наблюдали выраженный максимум выхода полиоксамидов, наступающий при концентрациях от 0.1 до 0.3 моль/л, в то время как в нашем случае наблюдается монотонное возрастание выхода до концентрации 1.5- 2.0 моль/л и затем резкое снижение - в

связи со стерическими затруднениями. По нашему мнению, различия в ходе кривых объясняются тем, что авторы работ [239], [241] использовали смесь ОХ с газообразным азотом, причем, концентрация ОХ не превышала 15-18 % об., в то время как мы использовали пары индивидуального вещества.

Температура синтеза. Известно, что при поликонденсации в системе газ-жидкость выход и молекулярная масса полиоксамидов увеличиваются с ростом температуры и достигают максимумов вблизи точки кипения раствора [239], [241]. Изучение зависимости выхода олигооксамидов LV-LIX от температуры показало, что отмеченные закономерности соблюдаются и при использовании БАТ.

pH водной среды. Влияние среды на протекание процесса межфазного полиамидирования неоднозначно. В большинстве случаев выход и молекулярная масса полиамидов достигают максимума при использовании добавок основного характера, в том числе щелочей. Однако на примере низкоосновных ароматических диаминов было показано: протеканию реакции может благоприятствовать и добавление кислот [241]. На рис 34 представлена зависимость выхода олигоамидов LV-LIX от кислотно-основных свойств среды.

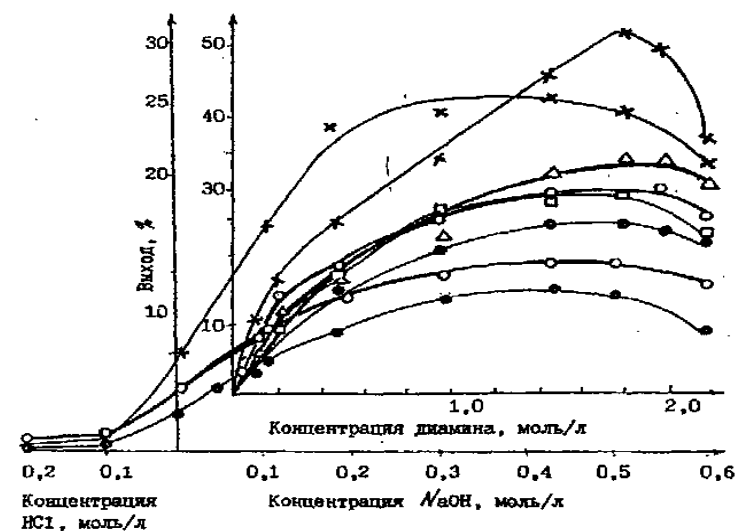


Рис. 34. Зависимость выхода олигооксамидов LV-LIX от концентрации диамина и выхода и концентраций HCl и NaOH

--x-- LVI; --Δ-- LVII; --○-- LVIII; --□-- LIX; --●-- LX;

Необходимо присутствие щелочного акцептора (2:1). Недостаток или избыток его снижает выход: в первом случае из-за неполного связывания хлористого водорода, образующего с диаминами нереакционноспособные соли, во втором - вследствие усиления гидролиза ОХ. Инактивация диаминов по причине солеобразования подтверждается и результатами опытов с подкислением реакционной среды соляной кислотой. Наибольшие значения выхода отмечены для олигомера LV, что можно объяснить его более высокой основностью. Как показано в работе [242], существует линейная корреляция между основностью аминов и скоростью ацилирования. Высокая скорость ацилирования обеспечивает и высокий выход целевого продукта, особенно в случае активного ОХ.

4.5.2. Межфазная поликонденсация в системе "жидкость-жидкость"

Для синтеза ОЛАМТА методом межфазной поликонденсации в системе "жидкость-жидкость" выбрана типичная методика, предусматривающая раздельное приготовление растворов исходных компонентов в воде (диамин и акцептор HCl) и в органическом растворителе (ДХА) и последующее энергичное перемешивание.

Влияние условий на протекание процесса поликонденсации изучено на примере ОЛАМТА: олиго(3,5-диамино-1,2,4-триазилил) адипамида (LX), олиго[3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазилил)]адипамида (LXI), олиго[3,3'-бис-(5-амино-1,2,4-триазилил)октан]адипамида (LXII); соответствующих олигомеров на основе ДХА себаценовой (LXIII, LXIV, LXV), фумаровой (LXVI, LXVII, LXVIII) и терефталевой (LXIX, LXX, LXXI) кислот.

Концентрация мономеров в изученных пределах (0.01-0.30 моль/л) практически не влияет на выход и молекулярную массу (удельную вязкость) ОЛАМТА. Наблюдавшиеся небольшие (до 3-4% абс.) колебания выхода находятся в пределах погрешности опытов.

Нечувствительность реакции образования олигоамидов 1,2,4-триазола к концентрации мономеров объясняется тем, что обрыв цепи происходит на ранних стадиях процесса.

Температура. Повышение температуры приводит к увеличению взаимной растворимости водной и органической фаз, что ведет, в свою очередь, к усилению гидролиза хлорангидридных групп, за счет чего снижаются выход и молекулярная масса олигомеров [240].

Приведенные на рис. 35 данные по влиянию температуры на выход ОЛАМТА показывают, что поликонденсация с участием БАТ и ДХА ДКК протекает в рамках указанной закономерности.

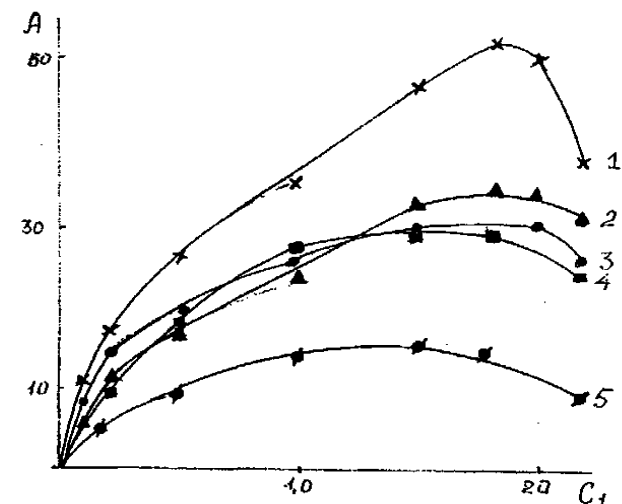


Рис. 35. Зависимость выхода олигоамидов (LV, LVI, LVII, LVIII, LIX) от концентрации (здесь и далее кривые расположены сверху вниз соответственно цифрам)

Увеличение температуры реакции свыше 20 °С приводит к резкому снижению выхода олигоамидов; с другой стороны, при пониженных температурах (5-15 °С) также отмечается некоторое уменьшение выхода.

Следует подчеркнуть различный характер кривых "температура-выход", полученных нами для газофазного и жидкофазного способов полиамидирования. Повышение температуры в системе "газ-жидкость" приводит к увеличению выхода полимера, в то время как в системе "жидкость-жидкость" наблюдается плавный максимум при температуре около 20° С. Подобное различие, впервые отмеченное в работе Л.Б.Соколова [243] на примере синтеза полигексаметиленоксамида, обусловлено различным влиянием температуры на взаимную растворимость фаз и связанную с ней степень гидролиза хлорангидридных групп.

Соотношение мономеров. Межфазная поликонденсация диаминов с дихлорангидридами обычно малочувствительна к соотношению мономеров, поскольку скорость основной реакции (полиамидирования) очень велика и потому лимитирующей стадией процесса является

ся диффузия реагентов из объема фаз к границе раздела фаз, то есть в реакционную зону [191].

Влияние соотношения мономеров на синтез LX, LXI, LXII изучали, изменяя начальную концентрацию дихлорангидридов, при постоянной начальной концентрации БАТ и акцептора. Экспериментальные данные показаны на рис. 36

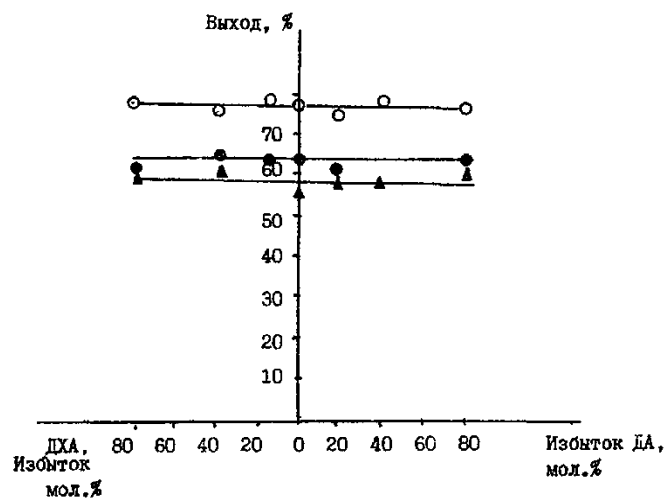


Рис. 36. Зависимость выхода олигоамидов (LX, LXI, LXII) от соотношения мономеров.

Полученные результаты аналогичны литературным данным [24].

рН водной среды. В связи с тем, что в литературе отмечалось неоднозначное влияние рН на процесс конденсационного полиамидирования, нами были проведены эксперименты по изучению влияния кислотно-основных свойств среды на выход и молекулярную массу олигоамидов LX, LXI, LXII (рис. 37). рН водной фазы изменяли путем добавления различных количеств хлороводородной кислоты или гидроксида натрия.

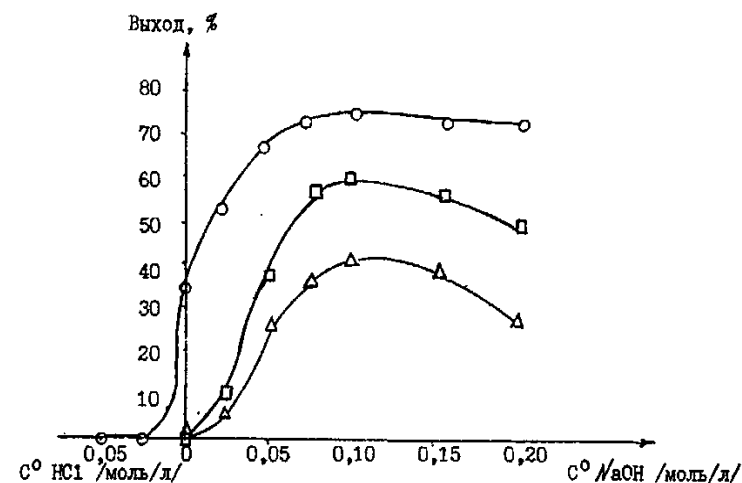


Рис. 37. Влияние pH водной среды на выход LX, LXI, LXII
($C^{\circ}_{\text{ДА}} = C^{\circ}_{\text{ДХА}} = 0,05$ моль/л, $t = 20^{\circ}\text{C}$)

Экспериментальные данные свидетельствуют, что для образования полимерных продуктов по реакции между диаминотриазолами и хлорангидридом адипиновой кислоты необходимо присутствие акцептора хлористого водорода (NaOH), причем максимум выхода наблюдается при содержании NaOH в водной фазе в количестве около 2 эквивалентов на 1 эквивалент диамина, что отмечалось для многих случаев полиамидирования как оптимальное [88], [191], [242].

Что касается молекулярной массы (удельной вязкости растворов) ОЛАМТА, то оказалось, что ее величина в пределах погрешности измерений остается постоянной, то есть не зависит от pH водной фазы.

4.5.3. Синтез олигоамидов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе

Для успешной реализации метода поликонденсации в растворе необходимо соблюдение двух условий. Во-первых, исходные мономеры должны быть растворимы в выбранном растворителе, и во-вторых, должны быть незначительными побочные реакции между растворителем и исходными реагентами.

При синтезе всех соединений применялась одинаковая схема дозирования, при которой твердый или жидкий ДХА при работающей мешалке за один прием прибавляется к готовому раствору диамина в

ДМАА. Показано [87], [243], что таким образом удастся уменьшить роль побочных реакций ДХА с растворителем.

Основные закономерности синтеза полиамидотризолов методом поликонденсации в среде амидного растворителя были изучены на примере получения ОЛАМТА LX, (LXI), олиго(5-амино-1,2,3,4-тетразолил) терефталамида (LXXII).

Максимальной степени превращения в ОЛАМТА соответствует концентрация 0.5 моль/л (94.8 %), но для дальнейших экспериментов выбрано близкое по выходу (93.3 %) значение концентраций мономеров 0.2 моль/л.

По-видимому, скорость основной реакции - полиамидирования - снижается незначительно при уменьшении температуры процесса за счет тепла, выделяющегося в результате взаимодействия терефталойл-хлорида и ДМАА. С другой стороны, скорость побочных реакций снижается в большей степени. Температура замерзания ДМАА - 20 °С, поэтому проведение процесса при значениях температуры ниже температуры замерзания растворителя нецелесообразно из-за увеличения вязкости системы. К тому же поддержание низкой температуры в условиях экзотермической реакции представляет известные технические трудности. Вследствие повышения скорости побочных реакций использование в реакции поликонденсации температур выше +30 °С также нецелесообразно.

На рис. 38 представлен график зависимости "температура - выход" для олигоамидов LX, LXI, LXXI.

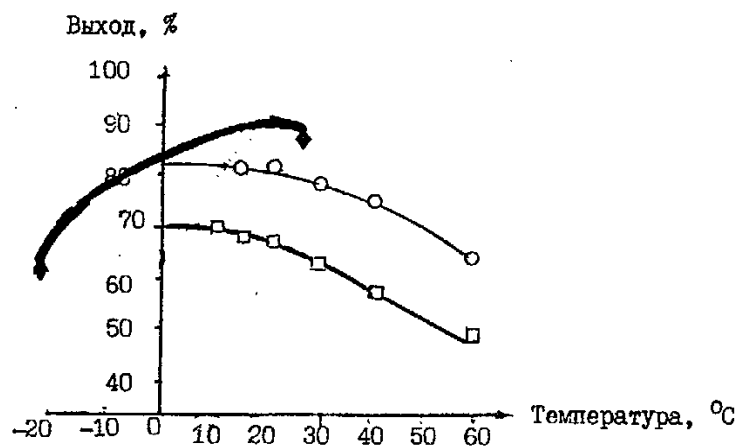


Рис. 38. Зависимость выхода олигоамидов LX, LXI, LXXI от начальной температуры реакции
($C^{\circ}_{\text{ДХА}} = C^{\circ}_{\text{ДХА}} = 0.1$ моль/л, $t = 20$ °С, $n = 1000$ об/мин)

Падение выхода олигоамидов с ростом температуры следует отнести за счет усиления роли побочных реакций, прежде всего - взаимодействия ДХА с диметилацетамидом.

Скорость перемешивания реакционной массы в изученных пределах (1000 - 15000 об/мин) практически не влияет на выход соединений LX, LXI, LXXII. Выход ОЛАМТА LX, LXI, LXXII в зависимости от времени показан на рис. 39.

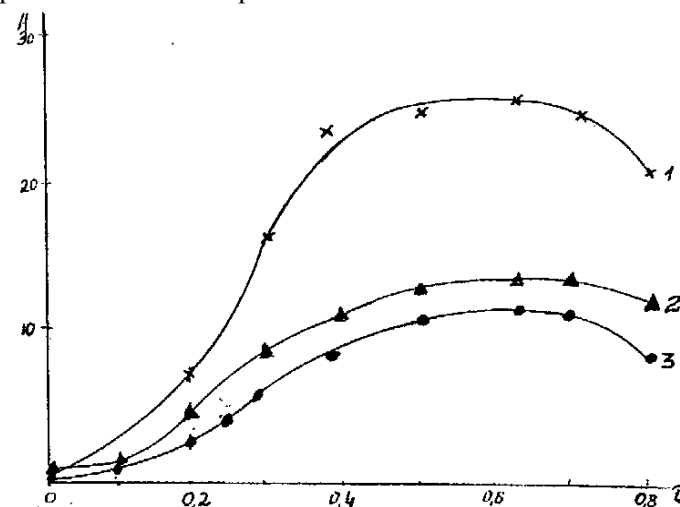


Рис. 39. Зависимость выхода олигоамидов LX, LXI, LXXII от времени процесса

Вместе с тем проведение опытов при большой скорости мешалки затруднительно по причине перегрева и вспенивания реакционной массы, поэтому в дальнейших опытах использовалась оптимальная скорость 1000 об/мин.

Продолжительность реакции. Обычно поликонденсация в растворе заканчивается в течение часа, хотя в зависимости от реакционной способности мономеров время реакции может составлять от нескольких минут до нескольких часов [87], [236], [242].

Глубина превращения возрастает с ростом концентрации мономеров. Максимальный выход наблюдается в широком интервале концентраций от 0,2 до 1,0 моль/л. Снижение выхода при концентрациях меньше 0,2 моль/л, по-видимому, можно объяснить относительным возрастанием концентрации примесей и увеличением скорости побочных реакций. Снижение выхода олигоамида при концентрации мономеров выше 1,0 моль/л объясняется возрастанием вязкости сис-

темы. Более широкий интервал концентраций, соответствующий высокому выходу, по сравнению с описанными в литературе системами, связан с большей растворимостью мономеров и олигомера в применяемом растворителе.

Диапазон применимых концентраций ОЛАМТА с 3,5-ДАТА и БАТ XXV оказался весьма узким (0.5 – 0.1 моль/л) из-за малой растворимости мономеров в ДМАА.

Многочисленные литературные данные [87], [242]-[244] свидетельствуют, что максимальная M и выход полиамидов наблюдаются при эквимолекулярном соотношении мономеров. Исследования, проведенные нами, подтвердили справедливость такого положения и в условиях рассматриваемой системы. Эта серия опытов проведена при $+18 \pm 2$ С° и концентрации 0.2 моль/л. Кривые зависимости выхода олигоамидов LX, LXI, LXXII от соотношения мономеров представлены на рис. 40.

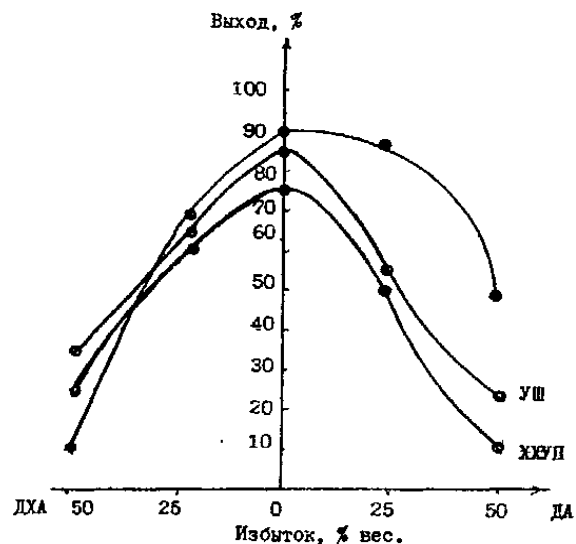


Рис. 40. Зависимость выхода олигоамидов LX, LXI, LXXI от соотношения мономеров

Несимметричность ветвей графика указывает на большую скорость реакции гидролиза, чем солеобразования, идущего по аминогруппам. В литературе указывается на возможность введения небольшого избытка ДХА для компенсации гидролизующегося в процессе реакции, но в нашем случае это не дает эффекта.

Таким образом, из рассмотрения зависимостей влияния условий на выход олигоамида установлены оптимальные параметры проведения процесса: концентрация мономеров 0,2 моль/л, температура $+18 \pm 2$ °C при эквимолекулярном соотношении мономеров.

Несимметричность кривых (рис.40) объясняется, по-видимому, различным характером побочных процессов, протекающих при избытке того или иного мономера. Избыток ДХА резко усиливает побочные реакции переацилирования и переамидирования, протекающие с участием комплекса "ДХА - ДМАА". Избыток же диамина не влечет за собой деструктивных реакций, а вызывает снижение выхода полимера только за счет нарушения эквимолекулярности реагентов. Кроме того, избыток ДА частично компенсируется в ходе реакции за счет солеобразования (диамин в роли акцептора HCl).

Сочетанием найденных оптимальных условий проведения реакции удалось повысить выход изученных соединений LX, LXI, LXXI до 73, 83 и 90 % соответственно. Условия получения олигоамидов 1,2,4-триазола и БАТ представлены в табл. 36

Таблица 36

Условия получения олигоамидов 1,2,4-триазола

Соединение	Метод получения *	Реакционная среда	Загрузка мономеров, г (моль)		Акцептор (загрузка в моль)	Скорость перемешивания, об./мин	Температура, °C	Время реакции, мин.	Выход, %
			ДА	ДХА					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
L	Г	вода	14.87 (0.15)	19.04 (0.15)	NaOH (0.30)	–	98 ± 1	10-11	52
LI	Г	вода	4.98 (0.03)	3.81 (0.03)	NaOH (0.60)	–	98 ± 1	3-4	31

Продолжение табл. 36

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LII	Г	вода	5.41 (0.03)	3.81 (0.03)	NaOH (0.60)	–	98 ± 1	3-4	23
LIII	Г	вода	6.67	3.81	NaOH	–	98 ± 1	3-4	20
LIV	Г	вода	8.35 (0.03)	3.81 (0.03)	NaOH (0.60)	–	98 ± 1	3-4	21
LVII	Р	ДМАА	5.05 (0.06)	10.98 (0.06)	–	2000	20	30	65
LVIII	Н	ДМАА +LiCl	5.95 (0.06)	10.98 (0.06)	–	2000	20	30	73
LIX	Ж	вода/ гексан	2.97 (0.03)	7.32 (0.04)	NaOH (0.04)	10000	20	5	70
LX	Ж	вода/ гексан	1.66 (0.01)	2.01 (0.011)	NaOH (0.11)	7000	20	5	65
LXI	Р	ДМАА +LiCl	5.41 (0.03)	5.49 (0.03)	–	2000	20	30	75
LXII	Ж	вода/ гексан	1.80 (0.01)	2.01 (0.011)	NaOH	7000	20	5	72
LXIII	Р	ДМАА +LiCl	6.67 (0.03)	5.49 (0.03)	–	2000	20	30	71
LXIV	Ж	вода/ гексан	2.22 (0.01)	2.01 (0.011)	NaOH (0.11)	7000	20	5	69
LXV	Р	ДМАА +LiCl	8.35 (0.03)	5.49 (0.03)	–	2000	30	30	74
LXVI	Ж	вода/ гексан	2.78 (0.01)	2.01 (0.011)	NaOH (0.11)	7000	20	5	72
LXVII	Ж	вода/ гексан	1.92 (0.01)	2.01 (0.011)	NaOH (0.11)	7000	20	5	61

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LXVIII	P	ДМ	5.05 (0.06)	14.35 (0.06)	–	2000	20	30	73
LXIX	P	ДМАА +LiCl	5.95 (0.06)	14.35 (0.06)	–	2000	20	30	75
LXX	Ж	вода/ гексан	0.99 (0.01)	2.39 (0.01)	NaOH (0.10)	10000	20	5	71
LXXI	Ж	вода/ гексан	1.66 (0.01)	2.39 (0.01)	NaOH (0.10)	10000	20	5	68
LXXII	P	ДМАА +LiCl	5.41 (0.03)	7.17 (0.03)	–	2000	30	30	77
LXXIII	Ж	вода/ гексан	1.80 (0.01)	2.39 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	76
LXXIV	P	ДМАА +LiCl	6.67 (0.03)	7.17 (0.03)	–	2000	30	30	77
LXXV	Ж	вода/ гексан	2.78 (0.01)	2.39 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	78
LXXVI	Ж	вода/ гексан	1.92 (0.01)	2.39 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	71
LXXVII	P	ДМАА	5.95 (0.06)	9.30 (0.60)	–	2000	5-10	30	76
LXXVIII	P	ДМАА +LiCl	5.95 (0.06)	9.30 (0.06)	–	2000	20	30	72
LXXIX	Ж	вода/ гексан	0.99 (0.01)	1.55 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	72
LXXX	Ж	вода/ гексан	1.66 (0.01)	1.55 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	60

Продолжение табл. 36

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
XIXC	P	ДМАА +LiCl	5.41 (0.03)	4.65 (0.03)	–	2000	30	30	72
XVIIIС	Ж	вода/ гексан	1.80 (0.01)	1.55 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	70
XVIIС	Ж	вода/ гексан	2.22 (0.01)	1.55 (0.01)	NaOH (0.10)	7000	20	5	70
XVIC	P	ДМАА +LiCl	8.35 (0.03)	4.65 (0.03)	–	2000	30	30	74
XVC	Ж	вода/ гексан	1.92 (0.01)	1.55 (0.01)	NaOH	7000	20	5	68

*Г – газофазный, P – в растворе, Ж – межфазный.

Исходя из концепции amino-iminной таутомерии, можно представить aminoазолы как мономеры с функциональностью три. В результате поликонденсации таких реагентов должен получаться трехмерный (сетчатый) полимер, а на ранних стадиях поликонденсации образуются разветвленные макромолекулы.

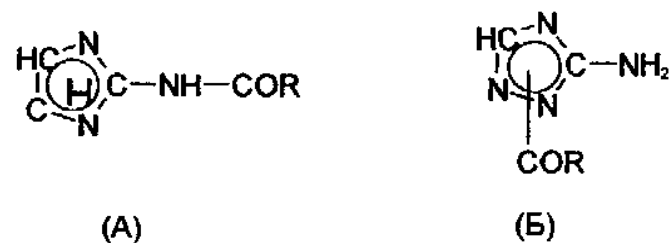
Следует особо отметить, что в реакционной системе всегда имеются непрореагировавшие функциональные группы [55], которые в нашем случае приводят к образованию азолидов и разноразветвленности и обрыву цепи на ранних стадиях поликонденсации.

Полимер может образоваться из мономера (полимеризационный механизм) и из цикла (поликонденсация), поэтому в случае 5-АТ в пиридине и ДМАА наблюдается образование оксадиазолов и ОЛАМТА, соответственно. Кроме того, в ряде случаев введение в растворитель соли (LiCl) может отрицательно повлиять на ход поликонденсации из-за интенсификации побочных реакций: молекулярная масса растворимых полимеров уменьшается [191].

4.6. Идентификация олигоамидов 1,2,4-триазола

4.6.1. Инфракрасные спектры олигоамидов 1,2,4-триазола и 1,2,3,4-тетразола

Как отмечалось в многочисленных работах [37], [93], [193], [195], [218], [245]-[247], ацилирование amino-1,2,4-триазолов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот ведет к образованию гетероциклических амидов двух типов (А и Б), имеющих различные физико-химические и спектральные характеристики:



Ациламинотриазолы (А) устойчивы к гидролизу и термостойки [90], [191], валентные колебания карбонильной группы (полоса амид-I) этих соединений проявляется в области $1650-1730\text{ см}^{-1}$ [218], [244]-[246]. Напротив, так называемые [248] "азолиды" (Б) гидролитически и термически не стойки [37], [193], [195], [247], а область валентных колебаний карбонильной группы (амид-I) этих соединений расположена в интервале $1680-1780\text{ см}^{-1}$ [37], [93]. Изомеры смешанного состава, то есть содержащие амидную группу -NH-CO- и азолидную группировку --N-CO-- имеют в ИК спектрах полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы обеих форм [93, [245].

При ацилировании, как показано в работах [242, [249], образуются ОЛАМТА, которые могут содержать в зависимости от условий получения как амидные, так и азолидные группировки.

Для корректной интерпретации экспериментальных спектров олигоамидов 1,2,4-триазола и уточнения их строения нами проведен расчет ИК спектров двух альтернативных модельных соединений, представляющих между собой продукты ацетилирования 5-амино-1,2,4-триазола по боковой аминогруппе (структура А) и по кольцевой иминогруппе (структура Б) (рис. 41).

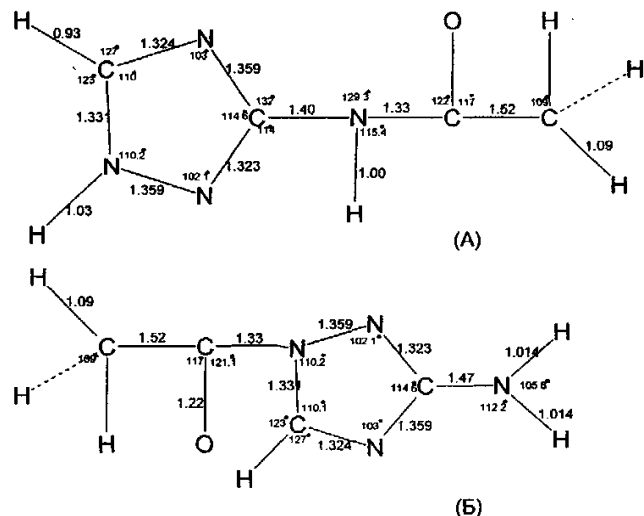


Рис. 41. Геометрические параметры модельных соединений
А (3-ацетида- 1,2,4-триазола) и Б (1-ацетил-3-амино-1,2,4-триазола)

Таким образом, конкретной целью расчетов являлось выявление частот поглощения амидной группы в ее обычной форме -NH-CO- (соединение А) и в форме азolidной группы N-CO- (соединение Б).

Квантовохимические исследования электронного строения олигомерных ароматических амидов, а также олигоазолов [250] показали, что распределение зарядов по атомам и связям и энергия взаимодействия циклов для всех соединений, начиная с димеров, остаются практически неизменными при дальнейшем увеличении длины цепи молекулы. Эти данные позволяют распространить результаты, полученные нами на мономерных моделях, и на олигоамида.

Использованные геометрические параметры триазольного кольца, взятые из работ [69], [92], [251], амидной группы - соответствовали данным [249]. В качестве нулевого приближения постоянных потенциальной энергии модельных соединений выбирались силовые постоянные соответствующих фрагментов молекул из работ [92, [251].

На основании анализа вычисленных частот и форм нормальных колебаний было проведено приближенное отнесение частот к определенным типам колебаний валентных связей, углов и других фрагментов молекул.

В спектре соединения А валентному колебанию связи C=O амидной группы (амид-I) соответствует частота 1683 см^{-1} . Аналогичная частота в спектре соединения Б составляет 1734 см^{-1} .

К частотам амид-II и амид-III (ν_{CN} , δ_{NH} , ν_{OCH} , ν_{CO}) в спектре соединения А следует отнести полосы поглощения с максимумами при 1532 см^{-1} и 1278 см^{-1} . Неплоское деформационное колебание связи N-H проявляется в виде полосы при 709 см^{-1} .

Деформационные колебания амидной группы в расчетных спектрах соединений А и Б дают вклад в большинство колебаний рассмотренных моделей, преимущественно в области $600 - 1250 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, проведенный расчет частот и форм нормальных колебаний модельных соединений А и Б показал возможность идентификации амидной и азolidной групп в составе олигоамидов 1,2,4-триазола по частоте валентных колебаний карбонильной группы (ν_{CO}).

Следует отметить, что результаты расчетов (табл. 37) подтвердили сделанные ранее эмпирическим путем отнесения в экспериментальных спектрах ацилированных аминотриазолов [92], [99], [252].

Таблица 37

**Отнесение частот поглощения
олигоамидов 1,2,4-триазола в инфракрасной области (см^{-1})**

Соединение	$\nu_{\text{ассоц. NH}}$	ν_{CO}	Валентные колебания триазольного цикла, $\nu_{\text{ц}}$	Колебания других фрагментов	
1	2	3	4	5	6
L	2950 ср. 2730 сл.ш. 2335 сл.ш	1663 с.	1550 сл. 1500 пл. 1485 оч.с. 1405 оч.с. 1255 с.		
LI	2985 сл. 2890 ср.ш. 2970 ср.ш.	1665 с.	1580 пл. 1530 сл. 1485 оч. с. 1395 оч. 1275 пл. 1350 с. 1270 ср.	2930 сл. (CH ₂)	1470 пл. (CH ₂)
LVIII	2720 ср.ш.	1660 с.	1562 сл. 1517 ср. 1485 с. 1400 с. 1270 ср.	2860 сл.	745 сл.
X	2963 сл. 2360 ср.ш.	1680 с.	1575 сл. 1505 ср. 1480 оч. с. 1400 с. 1290 оч. с.	2932 ср. (CH ₂) 2860 сл.	1465 ср. (CH ₂) 745 сл.

Продолжение табл. 37

1	2	3	4	5	6
LXII	2960 сл. 2880 пл.	1670 с.	1610 с. 1565 с. 1490 пл. 1425 ср. 1385 ср. 1300 п. 1545 пл. 1480 оч.с. 1350 с.	2930ср. (CH ₂) 2855 сл.	1460 сл. (CH ₂) 733 сл.
LXIV	2955 сл. 2735 сл.ш.	1665 с.	1553 сл. 1508 ср. 1475 с. 1395 с. 1305 ср.	2935 сл. (CH ₂) 2865 сл.	1463 пл. (CH ₂) 737 сл.
LXVI	2973 сл. 2420 сл.	1650 с.	1577 сл. 1507 ср. 1483 оч. с. 1400 с. 1292 оч. с.	2937 сл. (CH ₂) 2863 сл.	1470 ср. (CH ₂) 755 сл.
LXVIII	2830 сл. 2465 ср.ш.	1673 с.	1607 ср. 1560 ср. ш. 1487 пл. 1385 ср. 1292 оч.с. 1480 оч. с. 1375 п. 1295 сл.	2940 ср. (CH ₂) 2865 сл.	1465 ср. (CH ₂) 747 ср.
LXX	2885 сл. 2385 сл.	1680 с.	1575 сл. 1523 сл. 1485 оч. с. 1400 пл. 1270 ср. 1395 с.	3127 сл. (CH ₂)	1165 ср.ш. (CH ₂)
LXXII	2900 сл. 2405 сл.	1670 с.	1590 ср. 1553 ср. 1485 оч.с. 140 ср. 1303 пл. 1522 сл. 1390 с. 1260 ср.	3123 сл. (CH ₂)	2942 ср. (CH ₂) 2865 сл.
LXXIV				1463 ср. (δCH ₂) 737 сл.	1168 сл. (δCH ₂)
LXXIX	2960 сл. 2358 сл.ш.	1645 с.	1565 сл. 1505 пл. 1485 оч.с. 1395 оч.с. 1272 сл.	1120 ср. 1030 сл.	990 сл. (δpC ₆ H ₄)
XIXC	2940 сл.ш. 2370 сл.ш.	1660 с.	1610 сл. 1530 сл. 1485 оч.с. 1395 оч.с. 1275 пл. 1580 пл. 1520 сл. 1430 ср. 1350 с. 1270 ср.	1122 ср. 1035 ср.ш.	993 сл. (δpC ₆ H ₄)
XVIII	2455 сл. ш.		1608 ср. 1560 ср. 1483 с. 1385 с. 1305 пл. 1602 пл. 1437 ср. 1352 сл. 1268 сл.	1130 сл. 1020 сл.	985 сл.ш. (δpC ₆ H ₄)

Колебания амидных групп. В ИК спектрах в области 3100-3460 см^{-1} имеются полосы малой интенсивности, которые могут быть отнесены к валентным синфазным и антифазным колебаниям концевых аминогрупп и к валентным колебаниям связи N-H амидной группы.

Полосы поглощения фрагмента NH триазольного кольца расположены в широком диапазоне от 2350 до 3000 см^{-1} , в то время как вторичные амины поглощают обычно в области 3250-3450 см^{-1} [167]. Столь сильное смещение полос поглощения в низкочастотную область спектра свидетельствует о наличии ассоциатов в кристаллическом состоянии [92], [252]. Изученные соединения интересны с точки зрения образования водородных связей: помимо межмолекулярной водородной связи между кольцевым протоном одного цикла и π -электронной системой другого цикла здесь возможно образование внутримолекулярной водородной связи по кислороду карбонильной группы.

О ее наличии говорит сильное смещение частоты валентных колебаний группы NH до 2350 см^{-1} , что существенно ниже соответствующих частот в спектрах аминотриазола [96], [252].

Интенсивное поглощение в области 1645 - 1735 см^{-1} обусловлено валентным колебанием фрагмента C=O. В соответствии с литературными данными и результатами модельных расчетов высокочастотное поглощение карбонильной группы отнесено нами к азолидной группировке (ν_{CO} 1735 - 1700 см^{-1}); полосы поглощения с максимумами в интервале 1645-1690 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям амидного карбонила.

Полосу поглощения, проявлявшуюся в спектрах олигоамидов в виде полосы малой интенсивности или в виде плеча около 1515 см^{-1} следует отнести к полосе амид-II. Полоса поглощения амид-III, связанная со смешанными колебаниями, включающая колебания групп C=O и N-H, проявляется у вторичных аминов в области 1200 -1305 см^{-1} [46], причем интенсивность ее заметно слабее, чем у полос амид-I и амид-II. В спектрах олигоамидов наблюдаются полосы поглощения малой и средней интенсивности в этом интервале, однако однозначное отнесение этих полос невозможно, так как в указанной области поглощают и другие фрагменты молекул.

Низкочастотные полосы поглощения амид-IV и амид-V проявляются в спектрах исследованных соединений соответственно, около 650 и 630 см^{-1} в виде полос очень малой интенсивности.

Процент полос поглощения фрагмента NH триазольного кольца в ИК спектрах олигоамидов показан на рис. 42-44.

Рис. 42-44. ИК спектры:

1. 5-аминотетразол;
 2. олиго-5-аминотетразолоксамид;
 3. олиго-5-аминотетразолсукцинамид;
- (соединения в кристаллическом состоянии)

Колебания триазольного кольца. Как показано в работах [92], [253], деформационные колебания кольца 1,2,4-триазола нехарактеристичны ни по частоте, ни по форме, а потому детальному рассмотрению не подлежат. Отметим только, что они проявляются в области спектра ниже 1200 см^{-1} .

Что касается валентных колебаний триазольного цикла ($\nu_{\text{ц}}$), то они проявляются в спектрах олигоамидов примерно в тех же диапазонах, что и спектрах мономерных аминотриазолов [92], [93], [247]. Конкретно можно выделить пять групп частот поглощения, относящихся к $\nu_{\text{ц}}$: $1550\text{--}1610$; $1500\text{--}1565$; $1425\text{--}1485$; $1345\text{--}1405$ и $1255\text{--}1305\text{ см}^{-1}$ [99], [253]–[255].

Следует отметить, что в ИК спектрах ОЛАМТА IXL-VL наблюдается расщепление полос, характеризующих валентные колебания триазольного ядра. На основании этого факта можно сделать предположение о неравноценности триазольных колец, входящих в бистриазольный фрагмент ОЛАМТА, что объясняется их некомпланарностью [254]. Такой вывод согласуется с результатами работ [93], [254], где было показано, что ацилирование 3-фенил-5-амино-1,2,4-триазола нарушает компланарность триазольного и фенильного ядер путем вывода фенильного радикала из плоскости остова молекулы.

И, действительно, нами впервые показано посредством расчетов методами молекулярной механики и квантовой химии [13], что в БАТ XXVI плоскости триазольные кольца развернуты на 30° относительно друг друга.

В ИК спектрах всей группы олигоамидов с 5-АТ в основной цепи макромолекулы присутствуют полосы поглощения средней и сильной интенсивности в области 3280 см^{-1} и слабой интенсивности при 3080 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям связанной NH-группы.

Интенсивное поглощение в области 1660 , 1680 и 1730 см^{-1} обусловлено валентным колебанием фрагмента C=O остатков дикарбоновой кислоты или полосы амид-I.

Полосу поглощения большой интенсивности в области $1530\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ следует отнести к полосе поглощения амид-II, обусловленной сложным колебанием, которое лучше всего может быть представлено как сочетание колебаний OCN и NH групп, причем большую роль играет угловое смещение атома водорода.

Полоса поглощения амид-III, связанная со смешанными колебаниями, включающими колебания OCN и NH, проявляется у вторичных амидов в области $1200\text{--}1305\text{ см}^{-1}$, интенсивность ее заметно слабее, чем у полос амид-I и амид-II. В этом интервале наблюдаются

полосы поглощения средней интенсивности. Однако сделать однозначное отнесение этих полос трудно, так как в эту область попадают частоты колебаний тетразольного кольца.

Низкочастотные полосы поглощения амид-IV и амид-V, проявляются у олигоамидов соответственно около 640 и 600 см^{-1} . Эти полосы связаны со скелетными колебаниями.

Наблюдается полоса средней интенсивности с максимумом при 710 см^{-1} , что обусловлено чисто деформационным колебанием фрагмента NH.

Что касается колебаний тетразольного кольца, то как и для БАТ в инфракрасных спектрах изученных соединений выявляются три группы валентных колебаний цикла в области 1450 и 1600 см^{-1} с плечом около 1260 и 1470 см^{-1} .

Расположение последней группы полос в области 1260 см^{-1} свидетельствует о близком соседстве тетразольных фрагментов в макромолекуле олигомеров и, как можно предполагать, о наличии "аномальных", разнозвенных элементарных звеньев [256]. Подтверждением взаимодействия электронов квазиароматических тетразольных систем служит тот факт, что для соединений с одним тетразольным кольцом эти полосы поглощения имеют максимум около 1295 см^{-1} [33].

Как и для других производных тетразола, валентно-деформационные колебания цикла находятся в области 1000-1140 см^{-1} , неплоские колебания - ниже 700 см^{-1} .

В ИК спектрах олигоамидотетразолов (ОЛАМТЭТР) выявлены полосы поглощения, обусловленные колебаниями метиленовых групп: асимметричным и симметричным колебаниям группы $-\text{CH}_2-$ соответствуют полосы при 2860 и 2930 см^{-1} . Поглощение при 1460 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями этого фрагмента. Однако для данного колебания нельзя сделать однозначного отнесения, так как в этой области спектра поглощают другие функциональные группы и фрагменты олигоамидов.

Известно [167], что когда в цепи имеется подряд четыре, а иногда и три метиленовые группы, то появляется сильная полоса поглощения вблизи 720 см^{-1} . Эта полоса относится к маятниковым колебаниям групп CH_2 . И, действительно, в спектрах наблюдается заметное усложнение группы частот в интервале 700-760 см^{-1} . Точное отнесение полос поглощения в этой области затруднено по указанным выше причинам. Слабые полосы с максимумом при 1300 см^{-1} могут быть отнесены к всеерным деформационным колебаниям метиленовой группы.

При рассмотрении ИК спектра фумарамида полосе поглощения при 1604 см^{-1} можно однозначно относить к валентным колебаниям тетразольного кольца, так как из соображений симметрии валентные колебания =C=C= в инфракрасной области будут отсутствовать. Кроме того, Флетт [258], изучавший ИК спектр фумаровой кислоты, не обнаружил полос поглощения C=C , что опять-таки связано с наличием центра симметрии.

Внеплоскостные деформационные колебания атомов водорода, связанных с углеродом (=CH-) дают характеристические полосы поглощения в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$.

Отнесение полос основных частот в экспериментальных спектрах олигоамидов табл. 38 позволило установить наличие амидной связи, тетразольного кольца и соответствующих групп ДХА ДКК.

Таблица 38

Олигоамиды бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазалил)алканов

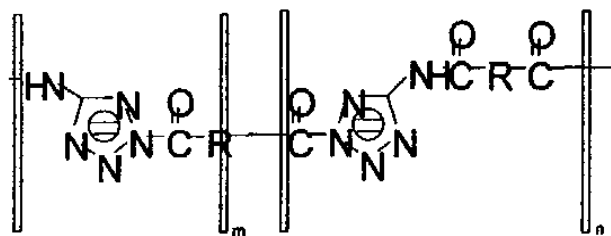
ДХА * ДКК БАТ	МК	ЯК	ГК	АК	АзК	СК	ФК	ИФ	ТФ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
XXV	LXVII	LXXV	XVIII	LXII	IIС	LX	LXIII	CXXX	LXVI
XXVI	LXVIII	LXXVI	XVIC	IXC	IC	CVI	CXIII	CXXI	CXXVIII
XXVII	LXIX	LXXVII	XVC	VIIIC	C	CVII	CXIV	CXXII	CXXIX
XXVIII	LXX	LXXVIII	XIVC	VIIIC	CI	CVIII	CXV	CXXIII	CXXX
XXIX	LXXI	LXXIX	XIIIC	VIC	CI	CIX	CXVI	CXXIV	CXIXL
XXX	LXXII	LXXX	XIIIC	VC	CI	CX	CXVII	CXXV	CXVIII
XXVI	LXXIII	XIXC	XIC	IVC	CIV	CXI	CXVIII	CXXVI	CXVIII
XXVII	LXXIV	XVIII	XC	IIIC	CV	CXII	CXIX	CXXVII	CXVII

* М – малоновая, Я – янтарная, Г – глутаровая, А – адипиновая, Аз – азелаиновая, С – себаиновая, Ф – фумаровая, ИФ – изофталева, ТФ – терефталевая кислота.

Смещение характеристической полосы тетразольного кольца на 35 см^{-1} в более низкую область позволяет предположить наличие аномальных элементарных звеньев, где происходит взаимодейст-

вие квазиароматических тетразольных электронных систем друг с другом.

Олигоамиды с 5-аминотетразолом в основной цепи [259] с учетом нерегулярности можно охарактеризовать общей формулой:



где: LXXII R= p-C₆H₄; (LXXIII – LXXVIII), R =(CH₂); LXXIX R =-CH=CH-; LXXX i=2, XXIXC i=3, XXVIIIС i=4, XXVIIС i=8; (m+n)<6

Соотношение элементарных звеньев, описанных общей формулой, зависит от природы радикала R. Полосы поглощения в ИК спектрах олигоамидов, отвечающие колебаниям 5-АТ, соответствуют данным работы [34].

Для выяснения строения олиго-(5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразолил)терефталамида (LXXII) были записаны и сопоставлены ИК спектры 5-АТ и исходных мономеров. Интерпретация спектров приведена в табл 39.

Таблица 39

**ИК спектры 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола,
хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК) и
олиго-(5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразолил)терефталамида (LXXII)**

ИК спектр, см ⁻¹	Отнесение	ИК спектр, см ⁻¹	Отнесение	ИК спектр, см ⁻¹	Отнесение
5-АТ		ХАТК		LXXII	
1	2	3	4	5	6
3405 ср.	} v(-NH)			3450 ср.	} v(-NH)
3330 ср.				3200 ср.	
3200 ср.				3050 сл.	

1	2	3	4	5	6
1645 о.с.	$\nu(-C=N)$	$\left. \begin{array}{l} 1772 \text{ сл.} \\ 1712 \text{ ср.} \\ 1420 \text{ о.с.} \end{array} \right\}$	$\nu(-C=O)$ (C-C) связи	1715 с.	$\nu(-C=O)$
1585 о.с.	$\delta(-NH)$			1670 о.с.	$\nu(-C=O)$ амид I
1460 о.с.	$\delta(-C=N)$			1595 о.с.	$\nu(C-C)$ связи
1299 ср.	$\delta(-C=N)$			1527 с.	$\nu(-C=O)$ амид II
1265 о.с.				1455 о.с.	
1140 с.	δ кольца			1260 с.	ν кольца
1050 о.с.	ν кольца			1220 с.	
1065 о.с.	+ δNH_2			1110 сл.	
998 с.	ν, δ кольца			1080 сл.	ν кольца
		860		1030 ср.	+ δNH_2
		850 с.	$\delta(=C-H)$	975 сл.	
				900 ср.	
				860 сл.	$\delta(=C-H)$
				760 ср.	
765 с.		670 ср.		730 ср.	λ кольца
540 ср.	λ кольца			680 ср.	

Примечание: сокращения и обозначения согласно [33].

Главным указанием на структуру элементарного звена ОЛАМТЭТР LXXII служит наличие в его спектре полос поглощения с частотами 1670 (амид-I) и 1527 см^{-1} (амид-II), подтверждающими образование амидных связей.

Раскрытие тетразольного кольца не происходит, о чем свидетельствует, с одной стороны, отсутствие полос поглощения азидной группы и оксидазольного цикла, а с другой - наличие всех типов характеристических колебаний тетразольного кольца [33]. Четко идентифицируется и 1,4- дизамещенное производное бензола - фрагмент терефталевой кислоты.

Характеристическая вязкость соединения LXXII равна 0,002 дл/г (раствор в ДМАА, 20°C). Величина, найденная криоскопически, равна 660 ± 30 а.е.м. в ДМАА. Расчет по формуле [260] дал близкий результат: 630 ± 50 а.е.м. Причина столь низкой степени поликонденсации и, соответственно, молекулярной массы нам видится в следующем.

На первом этапе ацилирующий агент (ДХА ДКК) атакует преимущественно иминогруппу тетразольного кольца. Введение в кольцо сильного электроноакцептора, каким является ацильная группа, приводит к уменьшению электронной плотности на атоме азота боковой иминогруппы, то есть к снижению основности: деактивация иминогруппы затрудняет ее дальнейшее взаимодействие с новой молекулой дихлорангидрида.

Таким образом, скорость основной реакции полиамидирования снижается и одновременно возрастает роль побочных реакций, приводящих к обрыву цепи макромолекулы, таких как гидролиз дихлорангидрида терефталевой кислоты, его взаимодействие с растворителем и взаимодействие по трем реакционным центрам, разноразветвленность.

Олигоамиды на основе 5-аминотетразола обладают меньшей молекулярной массой по сравнению с олигоамидами 1,2,4-триазола (табл. 40, 41) вследствие повышенной кислотности 5-АТ.

Таблица 40

**Физико-химические свойства олигоамидов
1,2,4-триазола и бис-3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)алканов**

Соединение	Способ синтеза	М, а.е.м.	η УД, дл./г.	ρ , кг./м ³	Т нир., °C	Элементный анализ					
						Найдено, %			Вычислено, %		
						С	Н	N	С	Н	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
L	Г-	1020	0.04	1395	230	30.4	2.3	43.8	31.4	2.0	45.7
LI	Г-	970	0.04	1422	255	31.8	2.2	49.4	32.7	1.8	50.9
LX	Ж	1710	0.04	1480	290	42.4	4.7	40.0	43.5	4.4	40.6
LI	Р	1260	0.04	1421	280	50.1	6.4	32.2	50.6	6.1	33.7
	Ж	11000	0.03	1361	265	-	-	-			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LXX	P	1920	0.05	1405	270	-					
	Ж	1880	0.06	1370	255	53.6	7.5	25.2	54.3	7.2	26.4
LXXX	Ж	-	0.04	-	250	57.7	8.5	24.0	59.4	8.2	25.2
XMC	Ж	-	0.02	1511	275	37.5	2.8	44.1	39.0	2.5	45.5

Таблица 41

**Статистические параметры процесса образования олигоамидов
1,2,4-триазола (поликонденсация дубликацией)**

Олигоамид		M _n	M _{зв}	n	P	X
№ п/п	Способ синтеза					
1	2	3	4	5	6	7
LVI	P	670	164	4.09	8.17	88
LVII	Ж	1430	179	7.99	16.0	94
LXI	Ж	1240	302	4.11	8.21	88
LXIII	P	1850	229	8.08	16.2	94
LXIV	Ж	1580		6.90	13.8	93
LXIV	P	1390	352	3.95	7.90	87
LXV	Ж	1480	409	3.62	7.24	86
LXVI	Ж	1350	322	4.19	8.39	88

Описанные нами новые группы соединений обладают биологической активностью и, как показали исследования научно-исследовательского института защиты растений РАН, обладают фунгицидной активностью на уровне байлетона [261].

5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ АМИНОАЗОЛИЛ ПРОИЗВОДНЫХ

5.1. Новые производные аминоказолов в качестве фунгицидов

В интегрированной защите растений от комплекса вредных организмов ведущая роль принадлежит химическому методу. Однако пестициды нужно применять только там, где возникает опасность потери урожая от вредных организмов и тогда, когда другие методы защиты - агрохимические, биологические, генетические, - не дают эффекта. Альтернативное земледелие, основанное на полном отказе от применения средств химизации, минеральных удобрений, пестицидов, регуляторов роста, безусловно, привлекательно, но пока еще неконкурентоспособно по отношению к интенсивным системам земледелия. В нашей стране потенциальные потери урожая от вредных организмов при выращивании основных сельскохозяйственных культур составляют в среднем 27.5 %. Проводимые мероприятия, в том числе и химические, позволяют ежегодно предотвратить потери 17-18 млн. тонн зерна [262]. Существенным вкладом в усовершенствование ассортимента протравителей семян явилось введение в него фунгицидов системного действия, обеспечивающих защиту семян, проростков и всходов в течение более длительного периода, чем контактными препаратами и, кроме того, способных к подавлению внутренней инфекции наиболее опасных патогенов. Это препараты из группы триазолов байтан и байтан универсал, которые эффективны в борьбе с пыльной головней пшеницы и ячменя, фузариозной и гельминтоспориозной корневыми гнилями, а также с аэрогенной инфекцией мучнистой росы и ржавчины на первых этапах органогенеза растений [263]. Как показано в работе [264] наиболее длительным защитным и системным действием против мучнистой росы зерновых обладают препараты на основе 1,2,4-триазолов: байлетон, импакт.

Таблица 42

Препараты

№ п/п	Название соединения	Брутто-формула
1	2	3
CLIII	3-амино-1,2,4-триазол-β-аланинат	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₂
CLIV	4-амино-1,2,4-триазол-β-аланинат	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₂

1	2	3
CLV	3,5-амино-1,2,4-триазол-β-аланинат	C ₅ H ₁₂ N ₆ O ₂
CLVI	1,2,4-триазол-5-тион-β-аланинат	C ₅ H ₁₀ N ₄ O ₂
CLVII	5-аминотетразол- β-аланинат	C ₄ H ₁₀ N ₆ O ₂
CLVIII	3-амино-1,2,4-триазол-глицинат	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂
CLIX	4-амино-1,2,4-триазол-глицинат	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂
CLX	3,5-диамино-1,2,4-триазол-глицинат	C ₄ H ₁₀ N ₆ O ₂
CLXI	1,2,4-триазол-5-тион-глицинат	C ₄ H ₈ N ₄ O ₂
CLXII	5-аминотетразол-глицинат	C ₃ H ₈ N ₆ O ₂
CLXIII	5-аминотетразол-сульфанилат	C ₇ H ₁₀ N ₆ O ₃
CLI	3,5-диамино-1,2,4-триазолосульфанилат	C ₈ H ₁₂ N ₆ O ₃ S
CLII	1,2,4-триазол-сульфанилат	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₃ S
II	дибромид бис-1,2-(4-амино1,2,4-триазолио)этана	C ₆ H ₁₂ N ₈ Br ₂
III	дибромид бис-1,2-(4-амино1,2,4-триазолио)пропана	C ₇ H ₁₄ N ₈ Br ₂
IV	дибромид бис-1,2-(4-амино1,2,4-триазолио)бутана	C ₈ H ₁₆ N ₈ Br ₂
IXL	динитрат ди(1,1-ди-3,3'-(5-амино-1,2,4-три азолил)бутан)меди (II)	C ₈ CuH ₁₂ N ₁₈ O ₆
VIII L	динитрат ди(1,1-ди-3(5-амино-1,2,4-триазолил)бутан)меди (II)	C ₁₀ CuH ₁₆ N ₁₈ O ₆
VL	динитрат ди(1,1-ди-3-(5-амино-1,2,4-триазолил)бутан)меди (II)	C ₁₆ CuH ₂₈ N ₁₈ O ₆

Продолжение табл. 42

1	2	3
XXXVIII	динитрат ди(1,1-ди-3-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутан)никеля (II)	$C_{10}H_{16} N_{18} NiO_6$
IXL	динитрат ди(1,1-ди-3-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутан)никеля (II)	$C_{14}H_{24} N_{18} NiO_6$
XXXIV	динитрат ди(1,1-ди-3-(5-амино-1,2,4-триазилил)метан)кобальта (II)	$C_{10}CoH_{16} N_{18} O_6$
XXXV	динитрат ди(1,1-ди-3-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутан)кобальта (II)	$C_{14}CoH_{24} N_{18} O_6$

Проведенные нами предварительные испытания (табл. 42-53) показали перспективность использования отдельных солей и алкилированных производных азолов, как препаратов, обладающих значительной фунгицидной активностью. Из числа испытанных соединений наиболее высокое фунгицидное действие по отношению к бурой ржавчине пшеницы и фитофторе картофеля проявили соли β -аланинат и глицинат 4-амино-1,2,3-триазола CLIV, CLIX). Препараты CL-CLII (сульфанилаты аминоазолов) показали в отношении бурой и стеблевой ржавчины пшеницы лечебное действие, превосходящее байлетон. В отношении мучнистой росы на растениях томатов эффективное искореняющее действие проявили соли β -аланинат 3,5-диамино-1,2,4-триазола (CLV) и β -аланинат 5-аминотетразола (CLVII). При испытании на сдерживание развития патогенов *Fusarium culmorum* и *Helminthosporium* (вызывающих корневые и прикорневые гнили зерновых культур) показали фунгицидное действие в отношении *Helminthosporium* на уровне стандартного препарата ТМТД алкилированные соединения II-IV.

**Влияние препаратов на основе
солей азолов на развитие бурой ржавчины пшеницы**

Препарат п/п	Концен- трация по действ. в- ву, %	Защитное действие		Лечебное действие	
		развитие болезни, %	биологи- ческая актив- ность, %	развитие болезни, %	биологи- ческая актив- ность, %
1	2	3	4	5	6
контроль	-	57.6	—	60.2	—
байлетон	0.025	2.8	95.1	0	100
CVL	0.050	9.6	83.3	23.2	61.5
CIVL	0.050	11.4	62.7		
СНПЛ	0.050	6.2	79.7	48.6	19.2
СПЛ	0.050	17.8	69.0	22.0	63.4
СЛ	0.050	22.5	60.9		

Таблица 44

**Действие фунгицидных средств на основе
сульфанилатов и комплексов на развитие
бурой ржавчины пшеницы**

Дейст- вующее вещество	Концентра- ция по действ. в-ву, %	Защитное действие		Искореняющее действие	
		развитие болезни, %	подавле- ние бо- лезни, %	развитие болезни, %	подавле- ние бо- лезни, %
1	2	3	4	5	6
контроль	—	65.0	0	55.0	0
байлетон	0.020	0.3	98.0	0.2	98.8

Продолжение табл. 44

1	2	3	4	5	6
анилат	0.20	6.1	86.8	2.7	87.9
CL	0.20	5.0	92.0	1.1	97.0
CLI	0.20	1.7	97.0	0.2	99.6
CLII	0.20	0.0	100.0	0.10	99.7
CLIII	0.20	5.2	91.7	2.3	96.3
CLIV	0.20	4.7	92.5	2.5	95.1
CLV	0.20	5.0	93.4	2.9	94.7
CLVI	0.20	6.1	91.0	4.0	93.5
CLVII	0.20	4.9	93.6	2.8	95.2
CLVIII	0.20	6.2	90.8	3.6	94.5

Таблица 45

**Действие фунгицидных средств на основе
сульфанилатов и комплексов
на развитие стеблевой ржавчины пшеницы**

Дейст- вующее вещество (д.в.)	Концен- трация по действ. в-ву, %	Защитное действие		Искореняющее дейст- вие	
		развитие болезни, %	подавление болезни, %	развитие болезни, %	подавление болезни, %
1	2	3	4	5	6
контроль	—	63.2	0	40.9	0
байлетон	0.20	3.1	95.0	2.9	93.0
CL	0.20	8.0	87.0	2.1	95.0
CLI	0.20	16.2	74.0	1.9	95.0

Продолжение табл. 45

1	2	3	4	5	6
CLII	0.20	5.8	91.1	1.0	97.0
CLV	0.20	6.0	91.3	1.3	96.0
CLVI	0.20	4.5	92.5	3.0	92.5
CLVII	0.20	5.7	91.0	1.8	95.0
CLVI	0.20	7.3	89.5	2.1	95.2
CLVII	0.20	7.8	90.2	2.2	95.4
CLVIII	0.20	6.2	92.1	3.0	92.5

Таблица 46

**Влияние однократной лечебной обработки
препаратами по первым признакам проявления мучнистой
росы на развитие болезни в % и по отношению
к контролю (томаты сорта Гренада)**

препарат п/п*	Развитие болезни		Фитотоксичность
	%	% к контролю	
1	2	3	4
контроль	58.6±6.5	—	—
байлетон	16.9±8.3	71.2	0
CVIL	24.8±5.4	57.7	нарушение синтеза хлорофилла
CVL	48.8±8.7	16.7	ожог края листа
CIVL	32.5±7.5	54.5	0
CVIIL	36.5±3.3	37.7	0
CIIL	32.1±11.5	54.6	0

Продолжение табл. 46

1	2	3	4
CIL	46.0±6.6	21.5	0
CL	49.2±5.2	16.0	0
CLI	40.8±6.7	31.1	0
CLII	39.1±7.5	33.3	0

*Все препараты испытывались в концентрации 0.025 %

Таблица 47

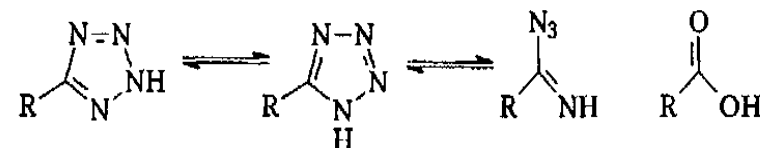
**Эффективность действия солей азолов
по отношению к мучнистой росе на растениях огурца**

препарат п/п	профилактическое действие		лечебное действие	
	развитие болезни, %	биологиче- ская эффектив- ность, %	развитие болезни, %	биологиче- ская эффектив- ность, %
1	2	3	4	5
контроль	88.6	—	88.0	—
байлетон	1.4	98.4	1.4	98.4
СИЛ	45.7	48.4	62.9	29.0
СИЛ	22.9	74.2	44.2	50.0
CLII	35.7	59.7	54.2	38.8

Фунгитоксичность *in vitro* производных 1,2,4-триазола

Препарат п/п	Концентрация по действующе- му веществу, %	Зона развития патоген, Ø мм.	
		Fusarium cul- morum	Helmintosporium
1	2	3	4
контроль	–	60±5	50±4
ТМГД (стандарт)	0.1	11±2	20±3
	0.2	0	0
II	0.1	35±3	19±3
	0.2	30±1	15±3
	0.5	25±5	0
	1.0	15±2	0
III	0.1	45±5	15±3
	0.2	35±3	10±2
	0.5	27±3	0
	1.0	13±2	0
IV	0.1	32±3	23±2
	0.2	20±2	19±3
	0.5	16±3	10±2
	1.0	10±2	0

Изучение биологической активности замещенных тетразолов было вызвано двумя свойствами этих соединений [265]. Тетразольное кольцо известно в медицине как изостерический заместитель для функциональных групп карбоциклических кислот. Эти группы (CN₄H и CO₂H) имеют сравнимую кислотность.



Кроме того, тетразольный цикл превосходно сопротивляется метаболической деградации, являясь более устойчивым, чем карбоксигруппа. Этими особенностями руководствуются при получении тысяч соединений в качестве потенциальных терапевтических агентов.

Обзор работ за последние 15 лет, посвященных биологической активности тетразольных производных, приведен в работе [265]. Много публикаций посвящено применению тетразольных производных в качестве антибактериальных средств, антиаллергенов, анальгетиков, иммунодепрессантов, регуляторов обмена веществ, противовоспалительных и жаропонижающих средств, гормональных препаратов, сердечно-сосудистых средств.

В сельском хозяйстве возможно применение тетразолов в качестве регуляторов роста растений, тормозящих рост побегов и стеблей различных культур [266], [267].

В последние годы вновь вырос интерес к новым классам соединений на основе 1,2,4-триазола, которые способны быстро разрушаться в объектах окружающей среды [265], [268].

Известно, что производные 1,2,4-триазола чрезвычайно активны по отношению к низшим растениям [270], поэтому они используются, главным образом, в качестве фунгицидов, гербицидов и регуляторов роста растений, хотя известны некоторые соединения с инсектицидной и акарицидной активностью. Так, в патентах [271]-[274] и в работе [275] производные 1,2,4-триазола предложены в качестве фунгицидов и регуляторов роста растений, в работе [276] - в качестве гербицидов. В ряде работ [270], [275] показано, что триазолы взаимодействуют с хлорофильными образованиями и не только создают заметные биологические реакции при очень малых концентрациях реагента, но и транслоцируются в течение всего роста растений. Воздействие оказывается также на углеводный обмен, дыхание и общие характеристики роста.

Разнообразная биологическая активность обусловила применение аминотриазолов в качестве противоопухолевых препаратов [277], гипотензивных [278], [279] антималярийных [280], противогрибковых и противовирусных средств [281]. Дисульфиды аминотриазолтиолов обладают высокой бактерицидной активностью против *Staphylococcus aureus* [282]. Алкилированные 4-амино- 1,2,4-триазилиевые соли обладают широкой антибактериальной и антимикробной активностью [84].

В литературе описаны способы получения солей, где в качестве катиона выступают азотистые гетероциклы. В соли ряда 4-амино-1,2,4-триазольных оснований с нитроформом входят две молекулы основания и одна молекула нитроформа [283]. Известны хлорид, сульфат и нитрат 3,5-диамино- 1,2,4-триазола [283]. В патенте [284] описан способ получения аммонийных солей 1,2,4- триазолов, который заключается во взаимодействии триазола в виде соли с раствором или суспензией аммонийной соли при температурах от комнатной до 150 °С.

Нами синтезированы и выделены из растворов солянокислые и сернокислые соли 5-амино- 1,2,4-триазола (XVIII, XVI, XV), 4-амино- 1,2,4-триазола (XIV, XIII, XII) и 5-АТ (XI), неописанные ранее.

Аминоазолы хорошо растворимы в водных растворах кислот, поэтому основной задачей стала оптимизация методов выделения их из раствора.

Установлено (метод А), что солянокислые соли получают с хорошим выходом путем упаривания реакционной массы до начала кристаллизации, с последующим растиранием в соответствующем растворителе (табл. 50).

Таблица 50

Растворители и системы растворителей, используемые для выделения и очистки солей аминоазолов XVIII – XI

№ п/п	Растворитель или система для выделения	Растворитель или система для очистки
1	2	3
XVIII	эфир	метанол/эфир
XVI	ацетон	-

1	2	3
XVC	эфир	ацетон/метанол
XIVC	метанол : ацетон : эфир : 10 : 2	-
XIIIC	эфир	метанол
XIIC	метанол	-
XIC	ацетон : эфир (1:1)	-

Другой способ выделения (метод Б) предлагается нами для сернокислых солей азолов. Они хорошо выделяются прямым осаждением из растворителя с помощью соответствующей системы растворителей (табл. 51).

Таблица 51

**Действие сульфанилатов азолов
на бурую/стеблевую ржавчину пшеницы**

Действующее вещество	Концентрация Д.В., %	Защитное действие		Искореняющее действие	
		развитие	подавление	развитие	подавление
		болезни, %		болезни, %	
1	2	3	4	5	6
Контроль	-	65.0/63.2	0/0	55.0/40.9	0/0
Байлетон	0.20	0.3/3.1	98.0/95.0	0.2/2.9	98.8/93.0
	0.25	0.3	99.5	0.2	99.6
	0.30	0.4	99.2	0.2	98.9
Анилат	0.20	6.1	86.8	2.7	87.9
	0.25	6.3	87.7	2.3	88.3
	0.30	6.0	88.0	2.3	89.0

Продолжение табл. 51

1	2	3	4	5	6
ХС	0.20	5.0/8.0	92.0/87.0	1.1/2.1	97.0/95.0
	0.25	5.3	92.0	1.2	96.7
	0.30	6.0	92.2	1.1	97.3
IXС	0.20	1.7/16.2	97.0/74.0	0.2/1.9	99.6/95.0
	0.25	0.0	100.0	0.0	100.0
	0.30	0.2	96.4	0.4	99.3
VIIIС	0.20	0.0/5.8	100.0/91.1	0.1/1.0	99.7/97.0
	0.25	0.0	100.0	0.0	100.0
	0.30	1.2	98.0	0.1	99.7

Из данных табл. 51 следует, что соль незамещенного 1,2,4-триазола (VIIIС) действует наиболее активно на болезни пшеницы в сочетании с сульфаниловой кислотой. Оптимальной для всех представленных соединений является концентрация действующего вещества (д.в.) 0.25 %.

После фильтрации и сушки получаем продукты, которые по данным элементарного анализа соответствуют приписываемому им строению; оптимизированы температура проведения реакции, условия сушки.

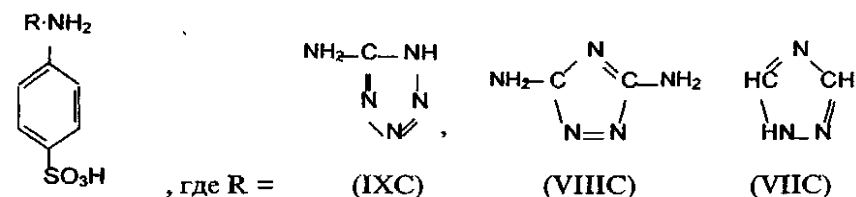
Простота и технологичность способа позволяют рекомендовать его для полупромышленного производства. Полученные соединения были исследованы во Всесоюзном институте защиты растений АН СССР на фунгицидную активность в условиях опытных делянок. Препараты показали результаты на уровне байлетона - лучшего зарубежного фунгицида.

Представлялось интересным синтезировать соединения, в которых и катион, и анион обладали бы биологической активностью [285].

Известно применение солей сульфаниловой кислоты в борьбе с пыльной головней пшеницы и ячменя в виде 0.5-1 % водного раствора [286]. Однако их фунгицидная активность по бурой и стеблевой ржавчине пшеницы недостаточна. Находит применение группа солей, например, сульфанилаты триметиламмония, триэтиламмония, триэтилоламмония [287], [288]. Наиболее активным, однако, является бай-

летон (1-(4-хлорфенокси-3,3'-диметил-1-(Н)-1,2,4-триазилил-1-бутан-2-он) [268].

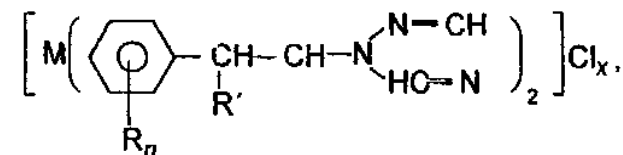
Нами впервые получены производные сульфаниловой кислоты общей формулы:



Соли XC-VIIC [289] действуют на бурую ржавчину пшеницы сильнее, чем байлетон и значительно активнее анилата (сульфанилат моноэтаноламина), стойки при хранении, хорошо растворимы в воде. Фунгицидная активность сульфанилатов по действию на болезни пшеницы по сравнению с контрольным опытом и байлетоном представлена в табл. 51.

Неорганические соли (CuSO_4 , FeSO_4) не находят широкого применения в сельском хозяйстве из-за высокой токсичности и вызываемых ими ожогов растений. Комплексные соединения металлов с гетероциклическими фрагментами в качестве лигандов более активны биологически и менее фитотоксичны [290]. Они позволяют объединить в молекуле несколько составляющих, действующих синергетически, обладают, кроме этого, пролонгированным действием.

Активное по фитофторозу картофеля фунгицидное средство описано в патенте [291]. В качестве действующего вещества оно содержит комплексное соединение общей формулы:



где M = Cu, Fe, Mn, Co, Zn.

В патентах [292]-[295] производные 1,2,4-триазола предложены в качестве фунгицидов и регуляторов роста растений, в работах [296], [297] - в качестве гербицидов и фунгицидов. В патенте [298] описаны соединения, в которых присутствует фрагмент 1 (Н)-1,2,4-триазола. Соли и комплексные соединения с этим фрагментом в качестве лиганда эффективны как средства борьбы с фитопатогенными микроорганизмами. В работах [299]-[301] как фунгициды предложены производные 1,2,4-триазола, соли и комплексы на их основе.

Нами синтезированы комплексные соединения Cu(II) и Fe(III) с аминоксазолами (раздел 3), обладающие фунгицидной активностью на уровне 75-86 % от байлетона.

В патенте [302] описано получение 1,2,3-триазилил-3-β-аланина и его солей. Мы впервые [165] получили соли глицина и β-аланина с амино-1,2,4-триазолами, которые растворимы в воде, но не растворимы в ацетоне и спирте, устойчивы при хранении.

Соль глицина и 4-амино- 1,2,4-триазола (VC) подавляла развитие болезни на уровне применяемого в практике препарата ридомила. Свойства солей аминокислот и аминоазолов сведены в табл. 52, а фунгицидная активность - в табл. 53.

Таблица 52

**Данные элементного анализа солей глицина
и β-аланина с аминотриазолами**

№ п/п	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Температура плавления, °С
	С	Н	N		С	Н	N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
VIC	34.8	6.1	40.5	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₂	34.7	6.4	40.5	229-231
VIC	34.9	6.0	39.7	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₂	34.9	6.0	40.5	190-191
VC	31.8	6.2	43.6	C ₅ H ₁₂ N ₆ O ₂	31.9	6.4	44.7	250-253
IVC	31.5	5.1	29.0	C ₅ H ₁₁ N ₄ O ₂ S	31.6	5.3	29.5	262-264
IIIС	24.4	5.9	42.7	C ₄ H ₁₂ N ₅ O ₃	25.0	6.2	43.8	250-251
IIС	31.5	5.2	36.4	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₃	31.7	5.8	37.0	242-244
IC	29.9	5.7	44.0	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂	30.2	5.7	44.0	210-212
C	29.8	5.5	43.5	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂	30.2	5.7	44.0	172-173
CI	27.8	5.2	47.8	C ₄ H ₁₀ N ₆ O ₂	27.6	5.7	48.3	235-238
СII	26.9	4.5	30.9	C ₄ H ₈ N ₄ O ₂	27.3	4.6	31.8	240-245
СIII	20.0	5.4	46.9	C ₄ H ₁₀ N ₅ O ₂	20.2	5.6	47.2	235-237
CIV	30.4	5.5	43.8	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂	30.2	5.7	44.0	222-224

**Фунгицидное действие солей глицина и β -аланина
на фитофтору картофеля (*Phytophthora onfestans* de Bary) in vitro**

Препарат	Средний балл поражения дисков картофеля фитофторой	Интенсивность поражения, %	Снижение развития болезни (в % к контролю)
1	2	3	4
Контроль	4.6	76.6	-
Ридомил	0	0	100
VIC	1.2	19.3	74.8
VIC	3.1	51.2	33.1
VC	0	0	100
IVC	1.5	24.3	68.2

Наибольшее фунгицидное действие обнаружено у препаратов VIC – 74.8 % IVC – 68.2 %.

Для получения продуктов типа байлетона провели алкилирование 5-амино-1,2,4-триазола 1,3,6-трихлор-2,5-диоксигексаном в среде ДМФА. Фунгицидная активность оказалась на уровне 82-91 % от байлетона, причем увеличивалась с увеличением числа фрагментов азота на растениях огурцов. Выращивание растений, заражение их и обработка препаратами проводились в соответствии с рекомендациями [303].

5.2. Биологическая активность новых азолов

Определение корреляционных зависимостей в последовательности состав - строение - специфическая биологическая активность, как указано в работах [189], [190] может служить основой в разработке путей направленного синтеза веществ с заданной активностью.

Синтезу координационных соединений ряда 3d-элементов с аминокислотами и рассмотрению особенностей взаимосвязи между составом, строением, природой комплексов и специфической активностью.

стью посвящен обзор [190]. Установлена связь между ферментативно-кинетическими параметрами и токсичностью биоккомплексов.

Нами выбраны биоактивные металлы из ряда 3d-элементов и синтезированы как новые комплексные соединения, так и соли, и алкилированные производные аминазолов, которые проявляют фунгицидную активность.

Биологически активным в медицинском отношении тетразольное кольцо становится при изостерическом замещении на функциональную группу карбоксильной кислоты. Цикл тетразола достаточно устойчив к метаболической деградации. Все это ведет к тому, что сотни производных азолов являются потенциальными терапевтическими агентами. Обзоры по медицинским аспектам химии тетразолов представлены ранее [131], [305].

Маршалл с сотрудниками описал новый вариант использования тетразольного цикла в качестве имитатора цисамидной связи пептидной цепи. Описано включение тетразольного дипептида в биологически активные пептиды, такие как соматостатин [306] и бредикинин [307], [308].

Производные тетразола проявляют терапевтическую активность по отношению к центральной нервной системе. Производные тетразолилалкилпиперазин и тетразолилпиперидин карбоновой кислоты являются антагонистами аминокислотных рецепторов и используются при неврологических и нейродегенеративных расстройствах. DL-тетразол-5-ил-глицин чрезвычайно сильный и избирательный N-метил-D-аспартат агонист рецептора [309], [310].

Гупта с сотрудниками [311] описали синтез 2-[(1-арил-1(4)-тетразол-5-ил)тио]-N-[(ариламино) карбонил]ацетамидов в качестве ингибиторов ацетилхлоринэстеразы.

Известна фармакологическая активность 3-аминоэтил-1,2,4-триазола и его производных, которые обладают гистаминоподобной активностью [312]. Описано антимикробиологическое средство, содержащее 1-фенил-2-триазолил-1-пентен-3-ол и его изомерные смеси [313]. Кислые соли этих соединений имеют очень широкий спектр противогрибкового действия, в частности, против дерматофитов и побеговых грибов, а также биофизических грибов.

В медицине и ветеринарии показаниям к применению таких препаратов могут служить дерматомикозы, системные микозы.

Сравнительно простым, экономичным и безопасным методом получены тетразольные соли, которые обладают терапевтической и диагностической ценностью, бактериостатическими свойствами. Диагностическая ценность заключается в том, что соли восстанавливаются

под действием новообразований в тканях организма (злокачественные, раковые опухоли) [314].

Прогноз лекарственной активности трех новых солей азолов (ХС-VIIIС) на основе сульфаниловой кислоты проведен нами в НИИ лекарственных средств (Латв. ССР) в 1988 году. Наиболее эффективны они в качестве адреномиметика-бета и транквилизатора (8723 988).

Во всесоюзном научном центре по безопасности активных веществ (ВНЦ БАВ) Министерства медицинской промышленности СССР (пос. Старая Купавна, Моск. обл.) подвергнуты внеэкспериментальному прогнозу биологической активности 10 новых соединений. Эти соединения зарегистрированы в Государственной системе регистрации и испытаний химических соединений за номерами 10482992-10483892 от 30.06.92 года. Из других видов активности отмечены: анальгетик ненаркотический (10483092), бронхолитическая (10483192), противогрибковая (10483492).

В лаборатории клеточных культур НИИ вирусных инфекций (г. Екатеринбург) проведены эксперименты по определению токсичности соединений (XV, XVI) на перевиваемых клетках человека Л-41 (лейкоциты периферической крови больного моноцитарной лейкемией). Культуры клеток представляют собой гомогенную популяцию генетически однородных клеток, растущих в постоянных условиях. Использование постоянных (перевиваемых) клеточных линий позволяет оценивать воздействие различных химических препаратов непосредственно на клетки человека, а не на животный материал, и поэтому дает более достоверные результаты. Кроме того, тесты, проводимые *in vitro*, дают хорошую воспроизводимость, так как, в отличие от экспериментов на животных, легко установить реальное время контакта вещества с культурой клеток.

Основы метода и рекомендации по проведению эксперимента описаны в литературе [315], [316]. С целью определения минимальной токсической дозы оценивали влияние исследуемых веществ в концентрациях 2.5 мг/мл, 0.25 мг/мл, 0.025 мг/мл. Через 24, 48, 72 часа после посева проводили подсчет живых клеток в 1 мл среды и относительное количество жизнеспособных клеток.

Оценка морфологических характеристик клеточных культур не выявила достоверных различий между опытом и контролем в дозах исследованных веществ, не превышающих 0.25 мг/мл.

На основании проведенных опытов были сделаны выводы о малой токсичности исследованных соединений по действию на человека.

5.3. Прочие области применения amino-1,2,4-триазолов и тетразолов

Кроме описанных в разделах 5.1-5.3 областей применения, известно использование производных 1,2,4-триазола в качестве инсектицидов, регуляторов роста, антисептиков - противогрибковых средств [1].

В последнем обзоре по химии тетразолов [1] описаны основные области применения тетразолов: медицина, биохимия, сельское хозяйство, аналитическая химия, системы записи информации, ингибиторы коррозии, энергоемкие процессы и материалы.

Известны [317] тетразолы-ингибиторы, используемые при проявлении фотопленок, и соли тетразолия - катализаторы межфазного переноса [318].

Нами впервые описано [319] использование фосфата 5-амино-1,2,4-триазола при флотации апатитовых руд с высоким содержанием карбонатов. С целью повышения технологических показателей (содержание P_2O_5 в концентрате и извлечение) флотации апатит-карбонатных руд выделение полезного компонента производят собирателем, в котором дополнительно присутствует соль 5-АТР. При расходе соли 25-50 граммов на тонну концентрата содержание P_2O_5 повышается на 20,4 %.

Амино -1,2,4-триазолы, 5-АТ и БАТы впервые исследовали в качестве отвердителей высокоэнергетических составов. Установлено, что 5-АТР и 4-АТР могут быть предложены в качестве низкотемпературных отвердителей для композиций с винилизопреновым каучуком в составе [320]-[342].

Комплексные соли 5-АТ снижают зависимость скорости горения от давления высокоэнергетических составов, причем соли меди в наибольшей степени. Комплексные соли Fe (III) с БАТ в качестве лигандов модифицируют вышеназванную зависимость в высоконаполненных составах. Комплексные соединения Cu (II) с БАТ снижают зависимость скорости горения от давления до 2.5-3 раз, не влияя на работоспособность составов [343]-[356].

Нами впервые описано производное диальдегидцеллюлозы с 5-АТ, которое повышает прочность к изгибанию изделий, не снижая их прочность [350]. В 1990-91 годах на Мантуровском биохимзаводе проведены полупромышленные наработки микрокристаллической целлюлозы из которой действием периодата получали диальдегидцеллюлозу.

Соли аминоазолов предложены в качестве компонентов композиций применяемых как флюсы для пайки и лужения радиоэлектронной аппаратуры [357], [358].

6. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ, МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ БИС(АМИНОАЗОЛИЛ) ПРОИЗВОДНЫХ

6.1. Методы физико-химических и специальных исследований

Расчеты структур проводились на ЭВМ IBM PC/AT по программе PCMODEL на основе метода молекулярной механики. Программа рассчитана на молекулярные системы с двадцатью типами атомов: H; O; Csp^3 ; Csp^2 ; $C_{аром.}$; N и фиктивный атом F. Для расчета циклических систем реализована методика Шераги.

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью комплекса программ MNDO-90 [359] на ПЭВМ PC-486.

Расчет частот и форм нормальных колебаний модельных соединений проводился на ЭВМ ЕС-1022 по известным программам [360]. В качестве исходных координат при расчетах вводились естественные координаты изменения длин связей, валентных углов и неплоских колебаний всех фрагментов молекул.

Расчеты кинетических параметров и энергии активации проведены с использованием программы "ODER", предназначенной для обработки результатов неизотермического термогравиметрического анализа, полученного на дериватографах и термовесах.

Измерение температуры плавления азолов проводили на приборе для определения температуры плавления "ПТП-1" (ТУ 25-11-398-69) при скорости нагрева 4-6 °C/мин и 1-2 °C/мин вблизи точки плавления. Значения т.пл. скорректированы с учетом поправки на выступающий столбик ртути.

Химический анализ проводили на анализаторе элементов "CHN-1" и "Hewlett-Packard-185"

Влажность по Фишеру определяли согласно требованиям ГОСТа 14870-77 [361].

Содержание металлов в комплексных соединениях определяли трилонометрически, после разложения навесок концентрированной $HClO_4$ [362].

Определение плотности производили пикнометрическим способом (в воде, при 20 °C) по известной методике [363]. Значения находили как среднее из трех параллельных измерений.

Полуколичественную пробу на растворимость аминов и олигоамидов проводили по методике [364]. Расчетные количества тонкоизмельченных веществ и растворителей помещали в стеклянные пробирки и выдерживали при периодическом встряхивании при температуре 18-20 °C в течение 325 дней, отмечая происходящие изменения.

Потенциометрическое титрование выполняли на рН-метре рН-121 со стеклянными и каломельными электродами. Титрование осуществляли в термостатированной ячейке при постоянном перемешивании. Постоянную ионную силу поддерживали прибавлением к титруемому раствору 0.1 Н раствора КС1 .

Среднечисловую молекулярную массу (М) олигоамидов определяли криометрическим методом [364]. Расчет М производили по формуле:

$$\overline{M}_n = K \frac{m_2 1000}{m_1 \Delta T},$$

где К - константа замерзания растворителя (криоскопическая-константа);

ΔТ - понижение температуры замерзания (температурная депрессия), °К;

m₁ и m₂ - навески растворителя и растворенного вещества, г;

1000 - переводной коэффициент.

В качестве растворителя применяли концентрированную серную кислоту (ρ₄²⁰ = 1.84) и абсолютный ДМАА. Температурную депрессию растворов ΔТ замеряли по термометру Бекмана.

Удельную вязкость (η уд.) растворов олигоамидов определяли с помощью вискозиметра с "подвесным" уровнем по общепринятой методике [363]. Использовались 0,5 % растворы олигоамидов в концентрированной серной кислоте (ρ₄²⁰ = 1.84) или в сухом ДМАА. Все измерения проводились при температуре 20.0±0.1 °С.

ИК спектры изученных соединений получены на двухлучевом спектрофотометре "ИКС-29" по методикам, описанным в работе [35]. Образцы готовились и снимали их в виде суспензии во фторированном или вазелиновом маслах, с компенсацией полос последних [35]. Жидкие образцы снимали в виде капли между пластинками из КВг. В области 4000-400 см⁻¹ использовали стекла из бромида калия.

Спектры ЯМР ¹Н снимали на приборе "Bruker WP-80" в ДМСО-d₆ (80 Мгц, внутренний стандарт – ТМС).

Контроль за течением реакции и чистотой смеси изомеров осуществляли при помощи ТСХ на пластинках "Silufol ГМ-254" (проявление в УФ свете).

Комплексный термический анализ проводился в неизотермических условиях путем снятия кривых ДТА и DTG на дериватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдеи (производства ВНР). Термограммы в интервале 20-1000 °С при скорости нагрева 10 град/мин и навесках исследуемых образцов 20-90 мг ДТА = 1/10; DTG = 100 мг. В качестве инертного образца использовали оксид алюминия.

Рентгенографический анализ выполняли на дифрактометре "ДРОН-3" (излучение $C K_{\alpha}$, давление 1,3 Па). Соединения помещались в кюветы в сухом боксе.

Масс-спектры сняты на приборе "МХ-1310" с разрешающей способностью 100000. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток коллектора 40-80 мкА, температура источника ионов 80 °С, испарение пробы производилось из анализатора прямого ввода при температуре 80-230 °С. Точные значения масс-ионов определялись в автоматическом режиме с помощью системы обработки информации на базе ЭВМ "СМ 4" путем записи суммарного масс-спектра образца и перфторкеросина в качестве стандарта. Фоновый масс-спектр не содержал пиков заметной интенсивности, кроме пиков, отвечающих спектру воздуха (M/e 18, 28, 32, 40, 44) на два порядка меньшей интенсивности, чем соответствующие пики масс-спектра вещества.

Спектры ЯМР¹³ С высокого разрешения в твердом теле снимали на спектрометре "Bruker" СХР-100 с вращением под магическим углом со скоростью 3.5 кГц и использованием методики кроссполяризации.

Спектры ЭПР регистрировали при 298 К на спектрометре Х-диапазона "IES-3В" с модуляцией 100 кГц, при мощности СВЧ 200 мкВт и амплитуде модуляции 1 А/М.

Магнетохимические исследования поликристаллических образцов выполняли методом Фарадея в области температур 293-363° К в интервале полей 2-10 кЭ. В качестве стандарта использовали сульфат никеля, откалиброванный во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Измерения проводились в воздушной атмосфере. Поправки вводились по аддитивной схеме.

Определение содержания бромид-ионов в реакционной массе проводилось методом потенциометрического титрования на серебряном электроде, модифицированном нами.

Титрование проводили стандартным раствором нитрата серебра, измеряя ЭДС цепи, состоящей из серебряного индикаторного электрода и электрода сравнения компенсационным методом.

Так как при титровании бромид-ионов мы имеем дело с гетерогенной системой, то равновесный потенциал индикаторного электрода в области к.т.т. (конечной точки титрования) устанавливается во времени. Поэтому при точном титровании вблизи к.т.т. показания потенциометра фиксировали и новую порцию титранта добавляли после того, как ЭДС цепи приобретала более или менее постоянное значение (изменение ЭДС не больше 5-10 мВ/мин).

Пробу реакционной массы 0,25 мл, микрошприцем переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляли 3 мл 0.05 М раствора азот-

ной кислоты для остановки реакции, доводили дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивали. В стакан для титрования наливали пипеткой аликвотную часть раствора.

Перед каждым титрованием серебряный электрод очищали от пленки галогенидов серебра погружением его на короткое время в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после чего тщательно промывали электрод дистиллированной водой. Подготовив серебряный электрод, погружали его в колено электролитического ключа, соединенного с электродом сравнения, в титруемый раствор. Титрование проводили 0.02 М раствором нитрата серебра AgNO_3 при перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки. На основании полученных данных строили графики в координатах E-V и $(\Delta E/\Delta V) - V$, по которым определяли точку эквивалентности.

Массу ионов брома (m_{Br^-} , мг) вычисляли по формуле:

$$m_{\text{Br}^-} = VC_{\text{AgNO}_3} M_{\text{Br}^-},$$

где: V - объем титранта, мл; M_{Br^-} - молярная масса брома, г/моль; C_{AgNO_3} - концентрация раствора AgNO_3 , моль/л.

Фунгицидная активность азолов оценивалась согласно рекомендациям [365].

6.2. Очистка и высушивание реактивов

Ацетон сушили путем периодического встряхивания с цеолитом марки 4А в течение 1-2 суток. Затем растворитель декантировали и перегоняли при атмосферном давлении. Фракция с температурой кипения 56-57 °С (760 тор.) использовалась в дальнейшей работе. Литературные данные: Т.кип. 56.2 °С [366-368]; 56.5 °С (760 тор.) [369].

Гексан. Предварительная сушка производилась путем встряхивания растворителя в течение суток со свежeproкаленным хлоридом кальция (50 г CaCl_2 на 1 л). Затем гексан кипятили и перегоняли над металлическим натрием (10 г на 1 л) на эффективной колонке, отбирая фракцию с Т.кип. 68.8-69.0 °С (760 тор.). Литературные данные: 68.9 °С [366]; 68.7 °С (760 тор.) [369]; 68.9 °С [367]; 68.7 °С [368].

Диэтиловый эфир выдерживали сутки над гранулированным гидроксидом калия или натрия, затем сутки над металлическим натрием. При последующей перегонке отбирали фракцию с Т.кип. 34.4 – 34.6 °С (760 тор.). Литературные данные: Т.кип. 34.6 °С (760 тор.) [369]; 34.5 °С (760 тор.) [367]; 34.7 °С [368].

N,N'-диметилацетамид выдерживали сутки (периодически встряхивая) с оксидом фосфора (V), затем перегоняли над свежей порцией (50 г на 1 л) P_2O_5 при атмосферном давлении. Для синтеза олигоами-

дов использовали фракцию с Т.кип. 166-167 °С (760 тор.). Литературные данные: Т.кип. 165 °С [369]. Влажность (по Фишеру) – 0.05 %.

ДМАА+LiCl получен с предприятия ВНИИВПроект (г. Ленинград). Влажность (по Фишеру) 0.10 %.

Метанол сушили путем выдерживания растворителя над измельченным металлическим кальцием (20 г на 1 л) в течение суток. Затем следовала ректификация на колонке. Использовали фракцию с Т.кип. 64.5-65.0 °С (760 тор.). Литературные данные: 64.9 °С [369]; 64.7 °С (760 тор.). [366], 64.5 °С [367], 64.7 °С [368].

Этанол обезвоживали по той же методике, что и метанол. Отбирали фракцию с Т. кип. 78.0-78.6 °С (760 тор.). Литературные данные: 78.5 °С [367], 78.3 °С [369], 78.4 °С (760 тор.) [368], 78.3 °С [363].

6.3. Методики синтеза бис(аминоазилил)производных

6.3.1. Дибромиды бис-(4-амино- 1,2,4-триазилил)алканов (I-IV)

Дибромид бис-1,1'- (4-амино- 1,2,4-триазило)метана (I)

К раствору 4.2 г (0.05 моль) 4-АТР в 20 мл ДМФА добавляли по каплям при перемешивании 4,35 г дибромметана (0.025 моль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 2 часов. Реакционную массу упаривали до 10 мл, охлаждали, осадок отфильтровывали, выделяли 6.4 г (75 %) дибромида бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазило)метана (I), т.пл. 204-205 °С (перекрист. из смеси вода: ацетон = 1:20).

Вычислено, % : С -18.03, Н - 2.86, N - 32.21 $C_5H_{10}N_8Br_2$.

Найдено, %: С -17.54, 17.63, Н-2.92, 2.95, N-32.75, 32.67

Дибромид бис-1,2-(4-амино- 1,2,4-триазило)этана (II)

К раствору 4.2 г (0.05 моль) 4-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям при перемешивании 4.7 г 1,2-дибромэтана (0.025 моль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 2 часов. Реакционную массу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, выделяли 7.9 г (89 %) дибромида бис-1,2-(4-амино- 1,2,4-триазило)этана (II), т.пл. 195-196 °С (перекрист. из смеси: вода : ацетон, 1:20).

Вычислено, % : С - 20.65, Н -3.67, N -31.40 $C_6H_{12}N_8Br_2$.

Найдено, %: С - 20.67, 20.63, Н - 3.69, 3.65, N - 31.32, 31.49.

Дибромид бис-1,3-(4-аминно- 1,2,4-триазило)пропана (III)

К раствору 4.2 г (0.05 моль) 4-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям при перемешивании 5.05 г 1,3-дибромпропана (0.025 моль).

Реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 2.5 часов. Реакционную массу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, выделяли 7.8 г (85 %) дибромида бис-1,3-(4-амино- 1,2,4-триазиолио)пропана (III), т.пл. 185-186 °С (перекрист. из смеси: вода : ацетон, 1:20).

Вычислено, % : С -23.25, Н - 3.80, N - 30.48 $C_7H_{14}N_8Br_2$.

Найдено, % : С - 23,20,23,30 , Н - 3.81, 3.79, N - 30.44, 30.51.

Дибромид бис-1,4-(амино- 1,2,4-триазиолио)бутана (IV)

К раствору 4.2 (0.05 моль) 4-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям при перемешивании 5.4 г 1,4-дибромбутана (0.025 моль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 2.5 часов, затем охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и выделяли 7.5 г (78 %) дибромида бис-1,4-(4-амино- 1,2,4-триазиолио)бутана (IV), т.пл. 159-160 °С (перекрист. из смеси: вода : ацетон, 1:20).

Вычислено, % : С - 25.43, Н - 4.15, N - 28.88 $C_8H_{16}N_8Br_2$.

Найдено, %: С - 25.61, 25.25, Н - 4.30, 4.00, N - 28.68, 29.07.

6.3.2. Бис-(4-амино-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)алканы(V-VII))

0.05 моль четвертичной соли (II-IV) и 0,12 моль элементарной серы кипятили с обратным холодильником в 100 мл пиридина и 10 мл триэтиламина в течение 60-70 мин. После охлаждения выливали смесь в 500 мл дистиллированной воды и отфильтровывали выпавший осадок. Кристаллизовали из соответствующего растворителя. Получено: бис-(4-амино-5-тиоксо- 1,2,4-триазол-1-ил) этана (V), 11.6 г (90 %), т.пл. 197-198 °С (из этанола). Вычислено, % : С - 27.91, Н - 3.88, N - 43.41. Найдено, % : С - 27.14, 27.32, Н - 3.85, 3.94, N - 42.77, 42.94 $C_6H_{10}N_8S_2$, бис-(4-амино-5-тиоксо- 1,2,4-триазол-1-ил)пропана (VI), 11.5 г, (85 %), т.пл. 208-209 °С (из этанола). Вычислено, % : С - 30.88, Н - 4.41, N - 41.18. Найдено, % : С - 31.17, 30.97, Н - 4.42, 4.56, N - 42.01, 41.83 $C_7H_{12}N_8S_2$, бис-(4-амино-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)бутана (VII), 13.16 г (92 %), т.пл. 232-234 °С (из этанола). Вычислено, %: С - 33.57, Н - 4.89, N - 39.16. Найдено,%: С - 33.50, 33.46, Н - 4.63, 4.65, N - 38.86, 38.81 $C_8H_{14}N_8S_2$.

6.3.3. 1,2-бис-(1,2,4-триазол-1 -ил)этан(IX)

Методика А. К раствору 5.52 г (0.08 моль) $NaNO_2$ в 50 мл 2н. HCl при 0 ± 5 ° С и перемешивании небольшими порциями, чтобы избежать бурного вспенивания, добавляли 7.12 г (0.02 моль) четвертичной соли (I), после чего перемешивали реакционную массу еще 1 час при

комнатной температуре. Избыток кислоты нейтрализовали при охлаждении содой. Водный раствор дважды экстрагировали этилацетатом, этилацетат отделяли на воронке, сушили, упаривали. Перекристаллизовывали продукт из дихлорметана. Получали 2.96 г (90 %) 1,2-бис(1,2,4-триазол-1-ил)этана (IX), т. пл. 158-159 °С (из дихлорметана).

Найдено %: С-43.60, 43.77, Н-5.03, 5.09, N-51.04, 51.16 $C_6H_8N_6$.

Вычислено % : С-43.90, Н-4.88, N-51.22.

Методика Б. К раствору 8.4 г (0.1 моль) 4-АТ в 40 мл ДМФА добавляли по каплям при перемешивании 9.4 г (0.05 моль) 1,2-дибромэтана. Реакционную смесь перемешивали при температуре 90 °С в течение 2 часов. Затем упаривали и при интенсивном перемешивании соединяли со 125 мл 2н. HCl, содержащей 13.8 г (0.2 моль) $NaNO_2$. Перемешивали в течение 1 часа при 0±5 °С. Дальнейшее выделение как в методике А. Выделяли 6.15 г. (75 %) 1,2-бис-(1,2,4-триазол-1-ил)этана (IX), т.пл. 158-159 °С (из дихлорметана).

6.3.3.1. Бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканы (X, XI)

К раствору 5.52 г (0.08 моль) $NaNO_2$ в 50 мл 2н. HCl при 0±5 °С и перемешивании небольшими порциями, чтобы избежать бурного вспенивания, добавляли 0.02 моля соответствующей четвертичной соли, после чего перемешивали реакционную массу еще 1 час при комнатной температуре. Избыток кислоты нейтрализовали при охлаждении содой. Водный раствор дважды экстрагировали этилацетатом, этилацетат отделяли на воронке, сушили, упаривали. Перекристаллизовывали продукт из соответствующего растворителя. Получено: 2.49 г (83 %) и бис-(1,2,4-триазол-1-ил)метана (VIII), т.пл. 127-128 °С (из диоксана). Найдено % : С-40.41, 40.27 Н-3.98, 4.02 N- 56.16, 56.31 $C_5H_6N_6$. Вычислено % : С 40.00, Н 4.00, N 56.00.

3.03 г (85 %) 1,3-бис-(1,2,4-триазол-1-ил)пропана (X), т.пл. 112-113 °С (из дихлорметана). Найдено % : С-47.02, 46.90, Н-5.50, 5.58, N-46.74, 46.79 $C_7H_{10}N_6$. Вычислено %: С-47.19, Н-5.62, N- 7.19.

3.53 г (92 %) 1,4-бис-(1,2,4-триазол-1-ил)бутана (XI), т.пл. 79-80 °С (из дихлорметана). Найдено % : С-50.47, 50.63, Н-6.31, 6.41, N-43.24, 43.39 $C_8H_{12}N_6$. Вычислено % : С-50.00, Н-6.25, N-43.75.

6.3.4. Бис(5-аминотетразолил)алканы (XII-XVII)

Бис-1,2-(5-аминотетразол-1-ил)этан (XII), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-2-(5-аминотетразол-2-ил) этан (XIII) и бис-1,2-(5-аминотетразол-2-ил)этан (XIV)

Калиевую соль 5-АТ (КС-5-АТ) получали взаимодействием 100 г (1.03 моль) 5-АТ с 54.4 (1.03 моль) гидроксида калия, растворенного в 200 мл воды. Воду упаривали. КС-5-АТ сушили при 90-95 °С под вакуумом в течение 15-18 часов и получали 105.22 г (77.2 %). После кристаллизации из абсолютного этанола (1:4) КС-5-АТ и сушки получали 90.5 г (76 %) т.пл. 240-242 °С (разл.). Вычислено, % : С - 10.3, Н - 1.8, N - 55.6 $\text{CH}_2\text{N}_5\text{K}$. Найдено, % : С - 9.8, Н - 1.6, N - 57.2. Хранили КС-5-АТ в вакуум-эксикаторе.

Методика А. К раствору 7.38 г (0.06 моль) КС 5-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям 4.7 г 1,2-дибромэтана (0.025 моль). Реакционную смесь нагревали до 120 °С и перемешивали при заданной температуре 16 часов. Окончание реакции определяли по пробе Бельштейна на органический бром. Осадок КВг отфильтровывали, растворитель отгоняли, остаток затирали с эфиром. Общий выход неочищенных продуктов 4.16 г (85 %). Сухой остаток экстрагировали диоксаном. Из диоксанового раствора выделяли 0.38 г (9 % от общего выхода) бис-1,2-(5-аминотетразол-2-ил) этана (XIV). От примеси 1,2-изомера очищают перекристаллизацией из бензола, т.пл. 163-164 °С (из бензола). Вычислено, % : С - 24.49, Н - 4.08, N- 71.43 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}$. Найдено, %: С - 25.34, 25.16, Н - 4.33, 4.50, N - 71.06, 71.17.

После экстракции остатка этанолом из спиртового раствора выделили 2.26 г (54 % от общего выхода) 1-(5-аминотетразол-1-ил)-2-(5-аминотетразол-2-ил)этана (XIII). От примесей изомеров очищали перекристаллизацией из ацетона, т.пл. 135-136 °С (из ацетона). Вычислено, % : С -24.49, Н - 4.08, N - 71.43 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}$. Найдено, %: С - 24.30, 24.34, Н - 4.11, 4.18, N - 71.57, 71.40.

Кристаллизацией остатка из дистиллированной воды выделили 1.08 г (26 % от общего выхода) бис-1,2-(5-аминотетразол-1-ил) этана (XII). Перекристаллизовали из воды, т.пл. 226-227 °С (из воды). Вычислено, % : С - 24.49, Н - 4.08, N - 71.43 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}$. Найдено, %: С - 24.81, 24.74, Н - 4.53, 4.58, N - 71.49, 71.62 .

Методика Б. Раствор 4.7 г 1,2-дибромэтана (0.025 моль) в 25 мл ацетона добавляли к смеси 6.18 г 5-АТ моногидрата (0.06 моль) и 6.06 триэтиламина (0.06 моль) в 25 мл ацетона. При перемешивании и нагревании до кипения смесь в течение 1 часа становилась гомогенной, после чего перемешивание продолжали еще 2 часа. После охлаждения смесь изомеров (XII-XIV) отфильтровали от бромида триэтиламина и упаривали от ацетона. Общий выход неочищенных продуктов 4.27 г (87 %). Разделение и очистка изомеров аналогично методике А. Получали 0.76 г (18 % от общего выхода) бис-1,2-(5-аминотетразол-1-ил)этана (XII), 2.43 г (57 % от общего выхода) 1-(5-

200

аминотетразол-1-ил)-2-(5-аминотетразол-2-ил)этана (XIII), 0.70 г (16 % от общего выхода) бис-1,2-(5-аминотетразол-2-ил)этана (XIV).

Методика В. К раствору 6.18 г (0.06 моль) 5-АТ моногидрата в 20 мл 40 % раствора КОН добавляли при перемешивании 50 мл этилацетата, 0.92 г (0.0025 моль) тетрабутиламмоний иодида в качестве катализатора и 4.7 г (0.025 моль) 1,2-дибромэтана. Реакционную массу перемешивали при температуре 45-50 °С в течение 8 часов. Отделяли органический слой, водный слой экстрагировали этилацетатом и диэтиловым эфиром, объединенный экстракт сушили над $MgSO_4$ и упаривали от растворителей. Общий выход 0.5 г (10 %). Сухой остаток анализировали методом тонкослойной хроматографии на наличие изомеров (XII-XIV).

Бис-1,3-(5-аминотетразол-1-ил)пропан (XV), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-3-(5-аминотетразол-2-ил)пропан (XVII) и бис-1,3-(5-аминотетразол-2-ил)пропан (XVII)

Раствор 5.05 г 1,3-дибромпропана (0.025 моль) в 25 мл ацетона добавляли к смеси 6.18 г 5-АТ моногидрата (0.06 моль) и 6.06 г триэтиламина (0.06 моль) в 25 мл ацетона. При перемешивании и нагревании до кипения смесь в течение 1 часа становилась гомогенной, после чего перемешивание продолжали еще 2.5 часа. После охлаждения смесь изомеров (XV- XVII) отфильтровывали от бромид триэтиламония и упаривали от ацетона. Остаток затирали с эфиром. Общий выход неочищенных продуктов 4.41 г (84 %). Сухой остаток экстрагировали диоксаном. Из диоксанового раствора выделяли 0.71 г (16 % от общего выхода) бис-1,3-(5-аминотетразол-2-ил)пропана (XVII). От примеси 1,2-изомера очищали перекристаллизацией из бензола, т.пл. 152-153 °С (из бензола). Вычислено, % : С - 28.57, Н - 4.76, N - 66.67 $C_5H_{10}N_{10}$. Найдено, %: С - 28.51, 28.58, Н - 4.26, 4.50, N - 66.07, 66.25.

После экстракции остатка этанолом из спиртового раствора выделяли 2.07 г (47 % от общего выхода) 1-(5-аминотетразол-1-ил)-3-(5-аминотетразол-2-ил)пропана (XVI). От примесей изомеров очищали перекристаллизацией из ацетона, т.пл. 117-118 °С (из ацетона). Вычислено, % : С - 28.57; Н - 4.76; N - 66.67 $C_5H_{10}N_{10}$. Найдено, % : С - 28.51, 28.58; Н - 4.77, 4.45; N - 66.60, 66.75.

Кристаллизацией остатка из дистиллированной воды выделяли 0.93 г (21 % от общего выхода) бис-1,3-(5-аминотетразол-1-ил)пропана (XV). Перекристаллизовывали из воды.

Вычислено, % : С - 28.57, Н - 4.76, N - 66.67 $C_5H_{10}N_{10}$.

Найдено, % : С - 29.02, 28.87, Н - 4.36, 4.44, N - 66.21, 66.39.

Бис-1,4-(5-аминотетразол-1-ил)бутан (XIII), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-4-(5-аминотетразол-2-ил) бутан (XIX) и бис-1,4-(5-амино-тетразол-2-ил)бутан (XX)

Раствор 5.4 г 1,4-дибромбутана (0.025 моль) в 25 мл ацетона добавляли к смеси 6.18 г 5-АТ моногидрата (0.06 моль) и 6.06 г триэтиламина (0.06 моль) в 25 мл ацетона. При перемешивании и нагревании до кипения смесь в течение 2 часов становилась гомогенной, после чего перемешивание продолжали еще 3 часа. После охлаждения смесь изомеров (XIII - XX) отфильтровали от бромида триэтиламина и упаривали от ацетона, остаток затирали с эфиром. Общий выход неочищенных продуктов 4.87 г (87 %). Сухой остаток экстрагировали диоксаном. Из диоксанового раствора выделяли 0.73 г (15 % от общего выхода) бис-1,4-(5-аминотетразол-2-ил) бутана (XX). От примеси 1,2-изомера очищали перекристаллизацией из бензола, т.пл. 147-148 °С (из бензола). Вычислено, % : С - 32.14, Н - 5.36, N - 62.50 $C_6H_{12}N_{10}$. Найдено, % : С - 32.18, 32.34, Н - 5.00, 5.17, N - 62.45, 62.32.

После экстракции остатка этанолом из спиртового раствора выделяли 2.05 г (42 % от общего выхода) 1-(5-аминотетразол-1-ил)-4-(5-аминотетразол-2-ил)бутана (XIX). От примесей изомеров очищали перекристаллизацией из ацетона, т.пл. 108-109 °С (из ацетона). Вычислено, % : С - 32.14, Н - 5.36, N - 62.50 $C_6H_{12}N_{10}$. Найдено, % : С - 32.02, 32.06, Н - 4.98, 5.27, N - 62.51, 62.54.

Кристаллизацией остатка из дистиллированной воды выделяли 1.31 г (27 % от общего выхода) бис-1,4-(5-аминотетразол-1-ил)бутана (XVIII). Перекристаллизовывали из воды, т.пл. 195-196 °С (из воды). Вычислено, % : С - 32.14, Н - 5.36, N - 62.50 $C_6H_{12}N_{10}$. Найдено, % : С - 31.78, 31.95, Н - 5.23, 5.29, N - 62.14, 62.30.

6.3.5. 1,3-Бис-(5-аминотетразол-1-ил)-2-оксапропан (XXI), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-3-(5-аминотетразол-2-ил)-2-оксапропан (XXII)

К раствору 7.38 г (0.06 моль) калиевой соли 5-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям 5.4 г дихлордиметилового эфира (0.025 моль). Реакционную смесь нагревали до 110 °С и перемешивали при заданной температуре 30 часов. Окончание реакции определяли по пробе Бельштейна на органический бром. Осадок KCl отфильтровали, растворитель отгоняли, остаток анализировали. Суммарный выход неочищенных продуктов (XXI, XXII) 2.3 г (44 %). Вычислено, % : С - 22.64; Н - 3.77; N - 66.04 $C_4H_8N_{10}O$.

1,5-Бис-(5-аминотетразол-1-ил)-3-оксапентан(XXIII), 1-(5-аминотетразол-1-ил)-5-(5-аминотетразол-2-ил)-3-оксапентана(XXIV).

К раствору 7.38 г (0.06 моль) калиевой соли 5-АТ в 20 мл ДМФА добавляли по каплям 5.4 г (0.025 моль) хлорекса (дихлордиэтилового эфира). Реакционную смесь нагревали до 110 °С и перемешивали при заданной температуре 30 часов. Окончание реакции определяли по пробе Бельштейна на органический бром. Осадок КВг отфильтровали, растворитель отгоняли, остаток анализировали. Общий выход неочищенных продуктов 3.66 г (61 %). После двукратной кристаллизации из ацетона выделяли 3.18 г (87 % от общего выхода) бис-1,5-(5-аминотетразол-1-ил)-3-оксапентана (XXIII), т.пл. 210-212 °С (из воды). Вычислено, % : С - 30.00, Н - 5.00, N - 58.33 C₆H₁₂N₁₀O. Найдено, % : С - 29.89, 29.92, Н - 5.63, 5.41, N - 58.05, 58.16 .

6.4. Методики синтеза комплексных соединений

6.4.1. Комплексные соединения Со (II) получали из водных и водно-этанольных растворов соответствующего лиганда и соли Co(NO₃)₂ ·6H₂O. Соединения промывали водой, ацетоном и сушили до постоянного веса. Состав и параметры синтеза соединений приведен в табл 54.

Таблица 54

Состав комплексных соединений Со (II)

Номер соединения	Брутто-формула	Содержание металла, %	Содержание, %		
			С	Н	N
			(найденно/вычислено)		
1	2	3	4	5	6
XXXIII	C ₄ CoH ₆ N ₁₀ O ₆	17.46/16.91	14.24/13.75	1.70/1.72	42.03/40.11
XXXIV	C ₅ CoH ₈ N ₁₀ O ₆	17.03/16/25	16.95/16.52	2.28/2.20	39.72/38.57
XXXV	C ₈ CoH ₁₄ N ₁₀ O ₆	15.01/14.57	23.21/23.70	3.65/3.46	35.68/34.57

6.4.2. Синтез координационных соединений Ni (II)

Комплексные соединения никеля получали из водных и водно-этанольных растворов соответствующего лиганда и соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соединения промывали водой, ацетоном и сушили до постоянного веса. Данные элементного состава комплексных соединений Ni (II) приведены в табл. 55.

Таблица 55

Состав комплексных соединений Ni (II)

Номер соединения	Брутто-формула	Содержание металла, %	Содержание, %		
			С	Н	N
			(найдено/вычислено)		
XXXVII	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{NiO}_6$	10.83/11.45	18.79/18.64	2.36/2.33	49.75/48.93
XXXVIII	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_{18}\text{NiO}_6$	10.75/10.86	23.16/22.10	2.91/2.95	48.15/46.41
XXXIX	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{NiO}_6$	14.41/13.95	23.91/22.70	3.69/3.78	35.02/33.10

6.4.3. Синтез комплексных соединений Cu (II)

Динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)]} медь (II) (IXL).

4.95 г. (0.03 моль) БАТ растворяли при перемешивании в 300 мл кипящей воды и прибавляли к этому раствору 3.62 г (0.015 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При перемешивании реакционной массы в течение 30 минут выпадал осадок, который фильтровали, промывали водой и этанолом и сушили до постоянного веса. Выделено 5.83 г (63 %) продукта. т. пл. 212-214 °С. Вычислено, %: С - 18.52, Н - 2.43, N - 44.14 $\text{C}_8\text{CuH}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6$. Найдено, %: С - 18.73, Н - 2.44, N - 43.45.

Динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)метан]} медь (II) (VIII).

К 100 мл раствора 5.39 г (0.03 моль) при температуре 95 °С прибавляли 3.62 г (0.015 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл дистиллированной

воды. После выдерживания реакционной массы на холоде в течение суток выделяли 5.66 г (69 %) комплекса, т. пл. 259-264 °С. Вычислено, %: С - 20.94; Н - 2.68, N - 42.50 $C_9CuH_{14}N_{18}O_6$. Найдено, %: С - 21.90, Н - 2.91, N - 40.93.

Синтез динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)этан]}меди(II) (VIII) и динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)пропан]}меди(II) (VII) осуществлялся аналогично предыдущему.

Динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)бутан аква]} меди(II) (VI)

6.65 г. (0.03 моль) растворяли при перемешивании в 100 мл горячей дистиллированной воды. После чего прибавляли по каплям, не прекращая перемешивания, 50 мл 5.6 % раствора нитрата меди. Реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение часа. Выделяли 3.76 г (65 %) соли VI, т. пл. 268-272 °С. Вычислено, %: С - 25.09, Н - 3.21, N - 32.81 $C_{10}CuH_{16}N_{10}O_7$. Найдено, %: С - 25.22, Н - 3.60, N - 31.90.

Синтез динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)пентан аква]}меди (II) (IVL) и динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)гептан аква]} меди (II) (III) – проводили аналогично описанному выше.

Динитрато-ди-{бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазилил)октан аква]} медь (II) (III)

1.66 г. (0.006 моль) БАТ растворяли при перемешивании в 50 мл 5%-ого NaOH. К полученному раствору прибавляли 2.89 г. (0.012 моль) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, растворенного в 50 мл дистиллированной воды. Реакционную массу выдерживали в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Осадок образовывался при медленном прибавлении к реакционной массе 100 мл этанола. Выделяли 1.82 г (63.1 %). т. пл. 245-248 °С. Вычислено, %: С - 24.80, Н - 4.96, N - 23.14 $C_{14}CuH_{24}N_{10}O_7$. Найдено, %: С - 25.63, Н - 4.99, N - 25.16.

6.4.4. Комплексные соединения 5-аминотетразола

Нитрат-ди-(5-аминотетразол)кобальта

Растворяли 6.0 г 5-аминотетразола в 25 мл горячей воды. К полученному раствору по каплям прибавляли 6.72 г $Co(NO_3)_2$ в 25 мл горячей воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и ацетоном, после чего сушили на воздухе. Вычислено, %: С -

6.73, Н - 1.70, N - 38.55 $C_2CoH_6N_{12}O_6$. Найдено, %: С - 7.03, Н - 1.77, N - 39.17.

Нитрат ди-[бис-(5-аминотетразолил)метан]меди (II)

Синтезирован аналогично. Выход 8.2 г (51 %). Вычислено, %: С - 14.75, Н - 3.57, N - 62.30 $C_6CuH_{16}N_{22}O_6$. Найдено, %: С - 15.31, Н - 3.63, N - 62.95.

Нитрат ди-[бис-(5-аминотетразолил)этан]меди

Растворяли 9.1 г бис-(5-аминотетразолил)этана в 30 мл кипящей воды. К полученному раствору прибавляли 8.0 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, растворенного в 25 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и этанолом и сушили на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Вычислено, %: С - 18.60, Н - 3.88, N - 58.91 $CuC_8H_{20}N_{22}O$. Найдено, %: С - 19.25, Н - 3.84, N - 59.3.

6.5. Методики получения олигоамидов amino- 1,2,4-триазола и тетразола

6.5.1. Межфазная поликонденсация в системе "газ-жидкость"

Опыты проводились на специальной установке, подробно описанной в работе [236] и состоящей из стеклянного стакана-реактора, нагревателя, жидкостной бани с терморегулятором и испарителя оксалилхлорида. Чтобы избежать конденсации паров ОХ, испаритель и стакан-реактор с исходным раствором диамина выдерживались в ходе опытов при температуре выше точки кипения ОХ (65-99 °С).

Типовая методика

В 100 мл воды растворяют 0.03 моль диамина и 2.4 г (0.06 моль) гидроксида натрия. Полученный раствор заливают в стакан-реактор, снабженный терморегулятором и помещенный в водно-солевую баню. После того как содержимое стакана-ректора достигнет заданной температуры (обычно $98 \pm 1^\circ C$), в стакан вносят тонкостенный стеклянный испаритель, содержащий заранее взятую навеску 3.81 г (0.03 моль) оксалилхлорида. Пары ОХ через газоотводную трубку барботируются сквозь слой водно-щелочного раствора диамина в течение 3-4 минут, затем термостатирование прекращают и реакционной смеси дают остыть до комнатной температуры. Выпавший в виде окрашенных хлопьев олигоамид отфильтровывают на воронке Шотта, промывают водой до отрицательной реакции на ион Cl^- и ацетоном.

Для очистки от непрореагировавших мономеров и других низкомолекулярных примесей ОЛАМТА кипятили в 100 мл 50 % водного ацетона в колбе с обратным холодильником в течение 3-х часов. Затем вещество отжимали на воронке Шотта, промывали ацетоном и эфиром и сушили при 80 °С (1-2 тор.) в течение 12 часов.

Условия синтеза и выходы ОЛАМТА приведены в табл. 56.

6.5.2. Межфазная поликонденсация в системе «жидкость-жидкость»

Для получения олигоамидов жидкофазным способом использовалось то же оборудование, что и при поликонденсации в растворе.

Типовая методика

В стеклянную колбу гомогенизатора сливают последовательно раствор 0.01 моль диамина и 0.02 моль (0.8 г) гидроксида натрия в 200 мл воды и раствор 0.01 моль дихлорангидрида в 200 мл сухого гексана. Затем одновременно включают мешалку и таймер. Время перемешивания 5 минут при числе оборотов мешалки $n=7000\pm 100$ об/мин. По окончании перемешивания реакционную массу, представляющую собой окрашенную эмульсию или гель, разделяли на центрифуге «MPW-2». Центрифугирование проводилось в течение 3-5 минут при скорости вращения ротора около 5 тыс. об/мин. После декантации осадок олигоамида промывали ацетоном и вновь центрифугировали. При этом происходило разрушение геля и продукт реакции выделялся в виде компактного, хорошо фильтрующегося осадка, который затем очищали и сушили, как описано в разделе 6.5.1.

6.5.3. Поликонденсация в растворе

В качестве аппаратов-реакторов были опробованы различные конструкции быстроходных смесителей. Наиболее пригодным для проведения низкотемпературного полиамидирования в растворе являются гомогенизаторы «MPW-302» и «MPW-309» (производство ПНР), сочетающие удобные рабочие объемы (50-500 мл), широкий набор скоростей перемешивания (11-15 тыс. об/мин), наличие реле времени (таймера).

Конструкции гомогенизаторов обеспечивают изоляцию внутреннего объема колб-реакторов от окружающей атмосферы, что особенно важно при работе с гигроскопичными расворителями и гидролитически нестойкими хлорангидридами.

Для операции переосаждения и промывки полимеров удобен смеситель типа «КЗМО» с донным креплением мешалки и рабочим объемом 1000 мл.

Типовая методика

В стеклянную колбу гомогенизатора загружают раствор 0.03 моль диамина в 300 мл чистого ДМАА или ДМАА с добавкой 3 % LiCl. Затем в раствор быстро вносят заранее взятую навеску 0.03 моля ДХА и одновременно включают мешалку и таймер. Перемешивание со скоростью 2000 ± 50 об/мин (по тахометру) продолжают 30 минут. В течение этого времени реакционная масса приобретает вид ярко окрашенного раствора. Выделение образовавшихся олигоамидов проводили по двум вариантам.

Вариант 1. Реакционную массу выливают тонкой струйкой при энергичном перемешивании в 1 л холодной воды. Перемешивание продолжают 10-15 минут, затем выпавший осадок ОЛАМТА отделяют при помощи лабораторной центрифуги «MPW-2» (ПНР). Продолжительность центрифугирования 3-5 мин. При скорости вращения ротора около 5 тыс. об/мин. Фугат слили, а полужидкий осадок олигоамида промыли ацетоном и вновь центрифугировали. После этого олигомер приобретает вид компактного фильтрующегося осадка, который затем очищают и сушат, как описано в разделе 6.5.1.

Вариант 2. Реакционную массу выливают тонкой струйкой при энергичном перемешивании в 300 мл сухого ацетона. Перемешивают еще 10-15 мин, после чего выпавший осадок отфильтровывают на воронке Шотта. Затем олигоамид экстрагируют сухим ацетоном в аппарате Сокслета 3-4 часа для удаления исходных мономеров и других примесей. После фильтрации на воронке Шотта и промывки сухим ацетоном олигомер сушат в вакуум-шкафу при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1-2 тор) в течение 12 часов.

Методику проведения синтезов олигоамидов с 5-амино-тетразолом в основной цепи макромолекулы приводим на примере получения олигоамида CXIII.

2.6 г. (0.03 моль) растворяли в 30 мл ДМАА при перемешивании и добавляли в гомогенный раствор 6.1 г (0.03 моль) ХАТК. После 30 минутного перемешивания в гомогенизаторе реакционную массу выливали при перемешивании в дистиллированную воду (1:1), после чего выпадал белый осадок олигомера. Осадок отделяли центрифугированием (скорость вращения центрифуги 4000 об/мин). Олигоамид промывали дистиллированной водой (5 x 100 мл) и водно ацетоновой смесью (1:1) до отсутствия ионов хлора в промывных водах, отделяли и сушили олигоамид при температуре $80-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30-32 часов. Измельчали олигоамид CXIII в агатовой ступке. Выход – 3.3 г (51 %).

Остальные олигоамиды получали аналогично. Навески мономеров и выходы ОЛАМТА сведены в табл. 56.

**Условия синтеза
олигоамидов 5-амино-1(Н)-1,2,3,4-тетразола**

Соединение	Навеска				Концентрация, моль/л.	Выход олигоамида	
	5-ААТ		ДХА			г	%
	г	моль	г	моль			
1	2	3	4	5	6	7	8
CXIII	1.3	0.015	2.3	0.015	0.1	1.54	62.0
CXII	2.6	0.030	5.1	0.030	0.1	3.90	70.5
CXL	2.6	0.030	5.5	0.030	0.1	2.60	44.1
CIXL	1.7	0.020	4.8	0.020	0.1	3.40	69.4
CVIII	1.3	0.015	2.3	0.015	0.1	2.50	68.0
CVIIL	2.5	0.030	6.1	0.030	0.1	5.00	78.2
CVIL	2.6	0.030	3.8	0.030	0.1	0.50	12.0

Синтез проводили при комнатной температуре в гомогенизаторе «ТУР-302» (объем стеклянного стакана 0.5 л, скорость вращения мешалки турбинного типа 0.5-15 тыс. об/мин). Расчет навесок мономеров проводили по формуле: $N = M \cdot C \cdot V$, где: M – молекулярная масса мономеров, г, C – концентрация, моль/л.; V – объем ДМАА, л.

6.5.4. Соли аминоксолов

Метод А. Синтез соли CVL

К 36.2 г (0.3 моль) 5-амино-1,2,4-триазола, помещенного в фарфоровую чашку, прилили при помешивании 150 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор упарили до начала кристаллизации, растерли с метанолом, отфильтровали на воронке Шотта, промыли смесью метанол/эфир. Сушили при 70 °С. Очистили соль перекристаллизацией в метаноле (75 мл) с углем. Отфильтровали, промыли эфиром. Сушили при 70 °С в течение 12-15 часов.

Метод Б. Синтез соли CIVL

К 47.2 г. (0.02 моль) 1,2,4-триазола, помещенного в стеклянный стакан, прилили при помешивании смесь 36 г концентрированной соляной кислоты в 30 г воды. Перемешали до полного растворения. Отфильтровали от примесей на воронке Шотта. Добавили метилового спирта (1:1 по объему). К смеси прилили при помешивании 1 л ацетона и 200 мл эфира. Выпавший осадок отфильтровали, отжали. Сушили на воздухе в течение 5 суток.

5-амино-1,2,4-триазол гидрохлорид (CIVL) получали следующим образом: 34 г (0.4 моль) 5-амино-1,2,4-триазола растворяли в 150 мл концентрированной соляной кислоты и упаривали до выпадения твердой фазы. Полученную реакционную массу растирали с ацетоном и фильтровали. Соль промывали ацетоном и сушили при 70-80 °С в течение 10-12 часов. Выход – 32.5 г. (66.9 %), т. пл. 129-131 °С. Вычислено, %: С - 19.90, Н - 4.10, N - 46.51 $C_2H_5N_4Cl$. Найдено, %: С - 19.72, Н - 4.12, N - 47.01.

Ди-(5-амино-1,2,4-триазол)сульфат (CIII)

65.3 г (0.78 моль 5-амино-1,2,4-триазола растворяли в 114.1 г 32 %-ой серной кислоте при нагревании до температуры 50 °С и перемешивали. Реакционную массу выдерживали два часа и прибавляли 800 мл ацетона при интенсивном перемешивании. Соль отфильтровывали и сушили при 60-70 °С в течение 10-12 часов. Выход – 94 г (91,1 %), т. пл. 204-206 °С. Вычислено, %: С – 17.91; Н – 4.48; N – 41.79 $C_4H_{10}N_8SO_4$. Найдено, %: – 18.33; Н – 4.44; N – 42.45.

Ди-(4-амино-1,2,4-триазол)сульфат (CII) получали аналогично сульфату. Из 120.5 г (1.43 моль) 4-амино-1,2,4-триазола получили 158.4 г (85.2 %) соли. Т. пл. 171-173 °С. Вычислено %: С - 18.10, Н - 3.76, N - 42.10 $C_4H_{10}N_8O_4S$. Найдено %: С - 17.82, Н - 4.00, N - 43.01.

Сульфанилаты получали взаимодействием соответствующего азота с сульфаниловой кислотой в водной среде.

5-аминотетразолсульфанилат (CIII)

10 г (0.12 моль) 5-аминотетразола прибавляли к кипящему раствору 20.4 г сульфаниловой кислоты в 400 г воды. Раствор упаривали до объема 100 мл. После охлаждения осадок фильтровали и сушили при 70-75 °С до постоянного веса, после чего промывали 200 мл ацетона и вновь сушили. Выход – 28.5 г (94 %) соли, т. пл. 256-257 °С.

Вычислено %: С – 32.56; Н – 3.88; N – 32.56 $C_7H_{10}N_6O_3S_1$. Найдено %: С – 32.01; Н – 3.93; N – 33.24.

1,2,4-триазолсульфанилат (CIVL) синтезировали с выходом 90 %, т. пл. 157-159 °С. Вычислено %: С -39.66, Н - 4.13, N - 23.14 $C_8H_{10}N_4O_3S_1$. Найдено %: С - 40.53, Н - 4.21, Н - 26.02.

Фосфат 5-аминотетразола (CLIXV) получали при взаимодействии насыщенного раствора 5-АТ в воде с концентрированной ортофосфорной кислотой при соотношении 1:3. Упаривали досуха, сушили на воздухе. Выход – 82 %, т. пл. 122-124 °С. Вычислено %: С -8.44, Н - 3.3, N - 40.8 $C_1H_5N_5O_4P$. Найдено %: С - 8.1, Н - 3.0, Н - 40.2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии описано новое направление, заключающееся в синтезе, исследовании структуры бис(амино-1,2,4-триазолил и тетразолил)алканов, а также производных с более чем двумя азольными циклами в молекуле.

Алкилирование, ацилирование и комплексообразование аминоказолов рассмотрено в неописанных в литературе условиях. С позиций предложенной нами концепции аминок-иминной таутомерии установлены особенности протекания этих рекаций, приводящие к новым соединениям, обладающим повышенной фунгицидной и каталитической активностью.

С помощью комплексного физико-химического и квантовохимического изучения электронного строения новых соединений установлено, что при увеличении числа азольных циклов в молекуле фунгицидная активность уменьшается, а каталитическая возрастает.

Соединения в солевой форме обладают более высокой фунгицидной и каталитической активностью.

Новизна работы заключается в новых способах получения бис(аминоазолил)алканов, их солей, олигоамидов с аминоказолами в основной цепи макромолекулы и координационных соединений с бис(аминоазолил)алканами в качестве лигандов.

Таким образом, в рамках указанного направления в классе азолов могут быть получены новые соединения с повышенными качественными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колдобский Г. И., Островский В. А. Тетразолы // Усп. химии. - 1994. - Т. 63. - № 10. - С. 847-865.
2. Butler R.N. In Book: Comprehensive Heterocycle Chemistry /Tetrazoles // Ed. Potts K.T. - 1984. - Vol.5. - P. 791-838.
3. Громова С.А. Алкилирование аминокетозов: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. С-Петербург. - 1997. - 20 с.
4. Громова С.А., Бармин М.И., Караулова И.Б., Гребенкин А.Н., Мельников В.В. Алкилирование калиевой соли 5-аминотетразола дибромалканами и дихлорэфирами. - Журн. орг. химии - 1998. - Т.34. - Вып.7 - С.1094-1097.
5. Громова С.А., Бармин М.И., Мельников А.А., Королев Е.А., Мельников В.В. Кинетика алкилирования 4-амино-1,2,4-триазол с 1-бромбутаном и 1,2-дибромэтаном. // Журн. прикл. химии. - 1999. - Т.72. - Вып.8. - С. 1336 - 1344.
6. Бармин М. И., Шемякин А. И., Караулова И. Б., Мельников В. В. Ацилирование 5-аминотетразола в среде N, N-диметилацетамида // Химия гетероцикл. соед. - 1985. - № 12. - С. 1690-1691.
7. Шемякин А. И., Бармин М. И., Громова С. А., Касатикова Е. Л. Олигоамиды 1,2,4-триазолов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1991. - № 11. - С. 108-109.
8. Бармин М.И., Шемякин А. И., Караулова И. Б., Мельников В. В. Поликонденсационные олигоамиды с 1,2,4-триазолом и 5-амино-тетразолом в основной цепи макромолекулы // Изв. Высших уч.зав. Химия и хим. технология. - 1994. - Т.37. - Вып. 7-9. - С.3-17.
9. Бармин М.И., Лазуренко Т.П., Нечаев С.А., Мельников В.В. Исследования основных физико-химических свойств комплексных соединений металлов с 5-аминотетразолом. // Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкасы. 25.03.86. № 179хп-86Д.
10. Лазуренко Т. П., Бармин М. И., Караулова И. Б., Мельников В. В. Исследование строения комплексных соединений с бис-триазольными лигандами методом ИК спектроскопии // ЛИТЛП им. С. М. Кирова. - Л., 1987. - 5 с. - Библиогр. 14 назв. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкасы 03.07.87, № 1008-ХП-87.
11. Касатикова Е. Л., Бармин М. И., Гребенкин А. Н. и др. Исследование структуры дагаитрато[1,4-бис-(-5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)-бутан]аквамеди // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1992. - Т. 35, - Вып. 3. - С. 33-36.
12. Касатикова Е. Л., Бармин М. И., Караулова И. Б., Мельников В. В. Синтез комплексов Ni^{2+} и Co^{2+} с бис(аминотриазолил)алканами // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1993. - Т. 38. - Вып. 7. - С. 3-5.

13. Касатикова Е. Л., Бармин М. И., Мельников В. В. Анализ структуры бисаминотриазолилалканов и комплекса динитрато-бис-[3,3'-(5-амино-1,2,4-триазолил)] меди (II) методом молекулярной механики // Коорд. химия. - 1995. - Т. 21. - № 1. - С. 59-61.
14. Бармин М. И., Касатикова Е. Л., Караулова И. Б., Мельников В. В. Координационные соединения переходных металлов с аминок-1,2,4-триазолом. Синтез, строение. (Обзор) // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1995. - Т. 38. - Вып. 6. - С. 3-13.
15. Бармин М. И., Касатикова Е. Л., Караулова И. Б., Мельников В. В. Координационные соединения железа (III) с аминокпроизводными 1,2,4-триазола // Коорд. химия. - 1996. - Т. 22. - № 6. - С. 462-465.
16. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминокгуанидинов и их превращения. VIII. Инфракрасные спектры и строение аминок-триазолов // Изв. АН Латв. СССР. Сер. хим. - 1962. - № 3. - С. 401-409.
17. Липатова Э. А., Шохор И. Н., Лопырев В. А., Певзнер М. С. К вопросу о строении 3-(5)-амино-1,2,4-триазолов и их солей с минеральными кислотами // Химия гетероцикл. соед. - 1967. - № 1. - С. 186-190.
18. Pellizari G. Guanazolo e suoi derivati alchilici // Gazz. Chim. Ital. -1894. - Vol. 24.- Pt. 1. - P. 481-498.
19. Steck E. A., Nachod F. C. Absorption Spectra of Heterocycles. VIII. Some Guanazole Derivatives // J. Amer. Chem. Soc. - 1957. - Vol. 79. - № 18. - P. 4411-4414.
20. Steck E. A., Brundage R. P., Fletcher L. T. Some Guanazole Derivatives // J. Amer. Chem. Soc. - 1958. - Vol. 80. - № 15. - P. 3929-3931.
21. Лопырев В. А., Берсенева Н. К., Стрелец Б. Х. Инфракрасные спектры и строение некоторых 3, 5-диамино-1,2,4-триазолов (гуаназолов) // Химия гетероцикл. соед. - 1969. - № 4. - С. 732-735.
22. Старова Г. Л., Франк-Каменецкая О. В., Макаровский В. В., Лопырев В. А. Кристаллическая и молекулярная структура 5-амино-1-(H)-1,2,4-триазола // Кристаллография. -1978. - Т. 23. - № 4. - С. 849-851.
23. Молекулярная структура 3-амино-1,2,4-триазола / В. В. Макаровский, Г. Л. Старова, О. В. Франк-Каменецкая и др. // Химия гетероцикл. соед. - 1977. - № 8. - С. 1138-1139.
24. Secombe R. C., Kennard C. H. L. Bonding in 1,2,4-thazoles crystal structure of 3,4,5-triamino-1,2,4-triazole hidrobromide (dianazinehydrobromide) // J. Chem. Soc. Perkin. II. - 1973. - № 1. - P. 1-3.
25. Herbst R. M., Roberts C. W., Harvill E. J. The Synthesis of 5- Aminotetrazole Derivatives // J. Org. Chem. -1951. - Vol. 16. - P. 139-149.
26. Herbst R. M., Percival D. F. The Structure of Alkylated 1-Alkyl-5-Aminotetrazoles // J. Org. Chem. - 1954. - Vol. 19. - P. 439-440.

27. Murphy D. B., Picard J. P. A Study of Tautomerism in the 5-Aminotetrazoles // J. Org. Chem. - 1954. - Vol. 19. - P. 1807-1814.
28. Lieber E., Levering D. R., Patterson L. J. Absorbtion Spectra of Compounds of High Nitrogen Contens // Anal. Chem. - 1951. - Vol. 23. - № 11. - P. 1594-1604.
29. Bryden J. H. The Crystal Structure of 2-Methyl-5-Aminotetrazole // Acta. Cryst. - 1956. - Vol. 9. - № 10. - P. 874-878.
30. Шипанов В. П. Таутомерия и двойственное реагирование в ряду производных 5-аминотетразола: Дис. ... канд. хим. наук. - Свердловск, 1966. - 162 с.
31. Nelson J. H., Baglin F. G. Crystalline 5-aminotetrazole monohydrate // Spectrosc. Lett. - 1972. - Vol. 5. - P. 101-104.
32. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. - М.: Атомиздат, 1969. - 211 с.
33. Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А., Колдобский Г.И., Мельников А. А., Гидаспов Б. В. Колебательные спектры тетразола, 1-метилтетразола, 5-метилтетразола и 5-аминотетразола // Журн. орг. химии. - 1975. - Т. 11. - Вып. 8. - С. 1744-1749.
34. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. -М.: ИЛ. - 1963. - 590 с.
35. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. - М.: Мир, 1982. - 322 с.
36. Butler R. N. Recent Advances in Tetrazole Chemistry // Adv. Het. Chem. - 1977. - Vol. 21.- P. 323-435.
37. Ацилпроизводные 3-амино-1,2,4-триазола / Ж. Н. Фидлер, Е. Ф. Шибанова, П. В. Макеров и др. // Химия гетероцикл. соед. - 1980. - № 10. - С. 1414-1419.
38. Pat. 2744116 USA, НКИ 260-308. Bis-(aminotriazolyl)-hydrocarbons / R. N. Shreve, R. K. Charlesworth. - Заявлено 4.12.53; Оpubл. 01.05.56. // С. А. - 1957. - Vol. 51. - P. 489.
39. Шемякин А.И., Бармин М.И., Николаев А.Г. Масс-спектры гетероциклических соединений. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 15.11.89. № 1201хп-89Д.
40. Бармин М.И., Шемякин А.И., Петров В.В., Мельников В.В. Синтез, исследование строения и свойств бис-(5-аминотетразола). Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 20.07.84. № 1009хп-84Д.
41. Столпакова В.В. Колебательные спектры и строение нитропроизводных 1,2,4-триазола: Дис. ...канд. хим. наук. - Л. - 1972. - 137 с.
42. Термодинамические свойства производных тетразола в различных агрегатных состояниях / Козыро А.А., Смирский В.В., Красулин А.П.и др. // Журн.физ.химии - 1990. - Т.64. - № 3. - С.656-661.

43. Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts of Tetrazole in Gas Phase and in Solution // J. Am. Chem. Soc. -1993. - Vol. 115. - № 8. - P. 2465-2472.
44. Макаровский В. В., Зубков В. А., Лопырев В. А., Воронков М. Г. Квантовохимический анализ таутомерии 1,2,4-триазола и его аминио- и диамино производных // Химия гетероцикл. соед. - 1977. - № 4. - С. 540-545.
45. Рентгеновское исследование молекулярной структуры гуаназола (3,5-диамино-1,2,4-триазола) / Г. Л. Старова, О. В. Франк-Каменецкая, Е. Ф. Шибанова и др. // Химия гетероцикл. соед. -1979. - № 10. - С. 1422-1423.
46. Г. Л. Старова, О. В. Франк-Каменецкая, В. В. Макаровский, В. А. Лопырев. Кристаллическая и молекулярная структура гуаназола - 3,5-диамино-1,2,4-триазола // Кристаллография. - 1980. - Т. 25. - № 6. - С. 1292-1295.
47. Войтюк А. А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул // Журн. структ. химии. - 1988. - Т. 29. - № 1. - С. 138-162.
48. Riggs N.V. // Austral. J. Chem. -1989. - V.42. - P.1623-1629.
49. Foces-Foces M.C. at al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. -1990. - V.2. - P.237-244.
50. Громова С.А., Бармин М.И., Мельников В.В. // Тезисы докладов межинститутского colloквиума по химии азотсодержащих гетероциклов. Черноголовка. - 1995. - С.53.
51. Громова С. А., Бармин М. И., Колесникова О. А., Шляпочников В.А., Мельников В. В. Исследование продуктов алкилирования 4-амино-1,2,4-триазола дибромалканами // Журн. орг. химии. - 1996. - Т. 32. - Вып. 8. - С. 1234-1237.
52. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // ЖСХ. -1986. - Т.2. - № 4. - С.190-191.
53. Butler R. N. Recent Advances in Tetrazole Chemistry // Adv. Heterocycl. Chem. - 1977. - Vol. 21. - P. 329.
54. Duffin G. F. The Quaternization of Heterocyclic Compounds // Adv. Heterocycl. Chem. - 1964. - Vol. 3. - P. 2-56.
55. Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии / Пер. с англ. Под ред. И. П. Белецкой. - М: Мир, 1973. - 1056 с.
56. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. - М.: Химия, 1989. - 256 с.
57. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир. - 1977. - С. 157-200.

58. Островский В. А., Широбоков И. Ю., Колдобский Г. И. Кинетика и соотношение продуктов реакции алкилирования солей замещенных фенилтетразолов диметилсульфатом в ацетонитриле // Журн. орг. химии. - 1981. - Т. 17 - Вып. 1. - С. 146-150.

59. Кошокова А.В. Кинетические исследования алкилирования N,N-диметилгидразина 1,2-дихлорэтаном // Журн. прикл. химии. - 1994. - Т. 67. - Вып. 1. - С. 47-51.

60. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры // Под ред. Дж. Сигала. Пер. с англ. - М.: Мир, 1980. - 321 с.

61. Schofield K., Grimmett M. R., Keepe B. R. T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles. - Cambridge University Press, 1976. - 437 p.

62. Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. И., Гидаспов Б. В., Широбоков И. Ю. Тетразолы. V. Электронная структура тетразола и его производных // Журн. орг. химии. - 1979. - Т. 15, Вып. 4. - С. 844-847.

63. Бойер Дж. Триазолы // Гетероциклические соединения. - М.: Мир, 1965. - Т. 7. - С. 296-356.

64. Temple C. Jr. 1,2,4-Triazoles // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1981. - 791 p.

65. Polya J. B. 1,2,4-Triazoles // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. - 1984. - Vol. 5. - P. 734-790.

66. Бенсон Ф. Р. Тетразолы // Гетероциклические соединения. - М.: Мир, 1969. - Т. 8. - С. 7-88.

67. Butler R. N. Recent Advances in Tetrazole Chemistry // Adv. Heterocycl. Chem. - 1977. - Vol. 21. - P. 323-435.

68. Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. Успехи химии тетразолов // Химия гетероцикл.соед. - 1981. - № 10 - С. 1299-1326.

69. Мельников В. В., Певзнер М. С., Столпакова В. В., Хорькова Л. Ф. Гетероциклические нитросоединения. X. Применение метода МО ЛКАО для вычисления электронных параметров производных 1,2,4-триазола // Химия гетероцикл. соед. - 1971. - № 3. - С. 409-413.

70. Расчет электронного строения и электронных спектров производных 3-хлор- и 3-амино-1,2,4-триазола / М. Г. Воронков, В. А. Лопырев, Н. Н. Чипанина и др. // Химия гетероцикл. соед. - 1977. - № 5. - С. 698-700.

71. Основность 5(3)-замещенных -3(5)-амино-1,2,4-триазола и центр их протонирования / М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, В. В. Макаровский и др. // Докл. АН СССР. - 1976. - Т. 227. - № 5. - С. 1115-1119.

72. Britts K., Karle I. L. The Crystal and Molecular Structure of 5-Aminotetrazole Monohydrate // Acta Cryst - 1967. - Vol. 22. - P. 308-312.

73. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А. А. Потехина. - Л.: Химия, 1966. - 660 с.
74. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. А. Катрицкого. - Л.: Химия, 1966. - 660 с.
75. Александров Ю. Н., Осипова Т. Р., Юшкевич В. Ф. Исследование 1,2,4-триазола как образцового вещества в калориметрии глубоко азотированных органических соединений // Термодинамика орган. соед.: Межвуз. сборник. Горьковский гос. ун-т. - Горький, 1982. - С.42-45.
76. Kroger C. F., Freiberg W. Ionisationskonstanten von 1,2,4-Triazolen // Z. Chem. - 1965. - Bd. 5. - № 10. - S. 381-382.
77. Багал Л. И., Певзнер М. С., Лопырев В. А. Основность и строение производных 1,2,4-триазола // Химия гетероцикл. соед.-1966. - № 3. - С. 440-442.
78. Sjostedt G., Gringas L. 3-Amino-1H-1,2,4-Triazole // Organic Synthesis. - 1955. - Vol. III. - P. 95-96.
79. Williams M. M., McEwan W. S., Henry R. A. The Heats Combustion of Substituted Triazoles, Tetrazoles and Related High Nitrogen Compounds // J. Phys. Chem. - 1957. - Vol. 61. - № 3. - P. 261-267.
80. Mihina J. S., Herbst R. M. The Reaction of Nitriles with Hydrazoic Acid : Synthesis of Monosubstituted Tetrazoles // J. Org. Chem. - 1950. - Vol. 15. - P. 1082-1092.
81. Becker H. G. O.; Boettcher H., Reeling T., Timpe H. J. Zur Alkylierung von 4-Amino-1,2,4-triazol // Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg. -1966. - Bd 8. - № 1. - S. 22-25. - C.A. - 1966. - Vol. 64. 19596.
82. Glover E. E., Rowbottom K. T. Synthesis of 1,1'-Dimethyl-4,4'-azo-1,2,4-triazolium and 3,3'-Dimethyl-1,1'-azobenzotriazolium Salts // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. - 1974. - P. 1792-1794.
83. Бабичев Ф. С., Ковтуненко В. А., Шапиро Е. Я. 1-Замещенные 1Н-пирроло[1,2-в]-8-триазолы // Укр. хим. журнал. - 1975. - Т. 41. - С. 1053-1056.
84. Пат. 7616.671 Япония, C1 C07D 249/08. Antimicrobial 4-amino-1,2,4-triazolium salts / Kotone A., Hoda M. Заявл. 10.02.76; Оpubл. 26.07.74. - C.A. - 1977. - Vol. 85. - 63073b.
85. Пат. 538700 Япония, C07D 249/08. Получение №-хлорэтил-1,2,4-триазолов./ Катати Н., Ясуда М., Фудзита Т. Заявл. 20.03.73; Оpubл. 31.03.78. РЖХим. - 1978. - № 5Н155П.
86. Кример М. З., Тащи В. П., Ройтбурд Г. В., Штырков И. М. и др. региоспецифический синтез арил- и алкил(1,2,4-триазол-1илметил)кетонов // Докл. АН СССР.-1989.-Т. 308.-№ 5.- С. 1155-1158.

87. Коршак В. В. Политриазолы // Термостойкие полимеры. - М. : Химия, 1969. - С. 283-288.
88. Guiot P., Ryan M. A., Berry D. L., Keay J. G., Scriven E. F. V. 4-Amino-1,2,4-Triazole in Regiospecific Synthesis of Triazoles // *Inf. Chim.* - 1993. - Vol. 353. - P. 106-109.
89. Европ. пат. 618198, Cl. C07D 249/08. Process for the preparation of anti-mycotic 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol derivatives from aminotriazole and triazolylmethyl-substituted oxiranes / Veinberg A., Senderichin A. - Заявл. 05.10.93; Оpubл. 29.03.94. - С. А. - Vol. 122. - 10042 s.
90. Barascut J.-L., Claramunt R.-M., Elguero J. Etudes en chimie heterocyclique. I. Etude de la methylation de ramino-s-triazole et identification spectroscopique des differents derives N-methyles // *Bull. Soc. chim. France.* - 1973. - № 5. - pt. 2. - P. 1849-1853.
91. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминогуанидинов и их превращения. VIII. Инфракрасные спектры и строение аминотриазолов // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* - 1962. - № 3. - С. 401-409.
92. Столпакова В. В. Колебательные спектры и строение нитропроизводных 1,2,4-триазола: Дис. ...канд. хим. наук. - Л., 1972. - 137 с.
93. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я., Гринвалде А. К. Производные аминогуанидинов и их превращения. X. Инфракрасные спектры ацилированных производных 3-замещенных 5-амино-1,2,4-триазолов // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* - 1962. - № 4. - С. 495-501.
94. Береснева Н. К., Лопырев В. А., Крупин К. Л. Продукты взаимодействия N,N- диформилгидразина с 1-замещенными 3,5-диамино-1,2,4-триазолами // *Химия гетероцикл. соед.* -1969. - № 6. - С. 1118-1120.
95. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. Н. и др. Изучение строения и свойств 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола // *Химия гетероцикл соед.* - 1973. - № 11.- С. 1566-1569.
96. Гринштейн В. Я., Страздинь А. А., Гринвалде А. К. Спектры инфракрасного поглощения некоторых С-галогенпроизводных 1,2,4-триазола // *Химия гетероцикл. соед.* - 1970. - № 2. - С. 248-258.
97. Мельников В. В., Столпакова В. В., Гидаспов Б. В. Колебательные спектры и строение 1,2,4-триазолов. I. Интерпретация колебательных спектров 1,2,4-триазола, 3-хлор- и 3-бром- 1,2,4-триазолов // *Химия гетероцикл соед.* - 1972. - № 11. - С. 1567-1570.
98. Мовшович Д. Я., Шейнкер В. Н., Заякина Т. А. и др. Исследование строения и свойств гетероциклических соединений и их комплексов. 47. Колебательные спектры и структура комплексов 1,2,4-триазола и 1-метил-1,2,4-триазола с галогенидами металлов IIIA группы // *Журн. общ. химии.* - 1981. - Т.51.- № 3. - С.629-636.

99. Dziewonska M. Infra-red Spectra of Some 3,4,5-Substituted Derivatives of 1,2,4-Triazole // Spectrochim. Acta. Part A. - 1967. - Vol. 23. - P. 1195-1204.

100. Bougeard D., Le Calve N., Saint Roch B., Novak A. 1,2,4-Triazole: Vibrational spectra, normal calculations, and hydrogen bonding // J. Chem. Phys. - 1976. - Vol. 64.- № 12. - P. 5152-5164.

101. Агтарян О.С., Асратян Г.В., Элиазян Г.А. и др. Алкилирование пиразолов и 1,2,4-триазола *цис*- и *транс*- 1,4-дихлорбутенами-2 в условиях межфазного катализа // Химия гетероцикл соед. - 1989. - № 4. - С. 497-503.

102. Torres J., Lavandera J. L., Cabildo P. at all. Synthesis and Physicochemical Studies on 1,2-Bisazolyethanes // J. Heterocycl. Chem. - 1988. - Vol. 25. - P. 771-783.

103. Becker H. G. O., Nagel D., Timpe H. J. C-H-Acide Reaktionen von 1-Alkyl-4-Anuno-1,2,4-triazolium-Salzen // J. Pract. Chem. - 1973. - B 315. - H. 1. - S. 97-105.

104. Бармин М.И., Касатикова Е.Л., Караулова И.Б., Мельников В.В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология – 1995. - Т. 38.- № 6 – С. 3-13.

105. Пат. 2141955 (РФ) Громова С.А., Бармин М.И., Павличенко В.В., Королев Е.А., Буринская А.А., Пармузина Ю.Ю., Мельников В.В. // 1999.- Б.И. - № 33 - С. 173.

106. Sheldrik G.M. SHELX-97, release 97-2. University of Goettingen. Germany. 1998.

107. Biagini-Cingi M., Manotti-Lanfredi A.M., Ugozzoli F., Haasnoot J.G. // Inorg. Chim. Acta. -1999. - V. 227, № 1.- P. 181-184.

108. Старова Г.Л., Франк-Каменецкая О.В., Певзнер М.С. // Вестник ЛГУ. - 1991.-Сер. 4. - Вып. № 11. - С.103-106.

109. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. -М.: Химия - 1985. - 232 с.

110. Julia S., Sala P., Mazo J., Sancho M. N-Polyazolylmethanes. I. Synthesis and NMR Study of N,N'-Diazolylmethanes // J. Heterocycl. Chem. - 1982. - Vol. 19. - P. 1141-1145.

111. Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Васильева Н. Ю., Поляков Б.В., Фролова Г. М Алкилирование анионов замещенных тетразолов и 1,2,4-триазолов производными ферроцена // Журн. орг. химии. - 1980. - Т. 16. - Вып. 1. - С. 218-222.

112. Сачивко А. В., Твердохлебов В. П., Целинский И. В. Алкилирование замещенных тетразолов и 1,2,4-триазолов производными ферроцена // Журн. орг. химии. - 1986. - Т. 22. - Вып. 1. - С. 206-211.

113. Широбоков И. Ю., Сачивко А. В., Твердохлебов В. П., Островский В. А., Целинский И. В., Колдобский Г. И. Алкилирование 5-

арилтетразолов ферроценилкарбинолами в кислой среде // Журн. орг. химии. - 1986. - Т. 22 - Вып. 8.-С. 1763-1768.

114. Schwartz N. V. Ditetrazoles as Crosslinking Agents // Appl. Polym. Sci. -1972. - Vol. 16. - P. 2715-2720. /С.А. - 1973. - Vol. 78.- 17288.

115. Китаева В. Г., Береснев Д. Г., Ишметова Р. И., Русинов Г. Л. Изучение реакции алкилирования некоторых производных тетразола β,β' -дихлордиэтиловым эфиром // Журн. орг. химии. - 1995. - Т. 31 Вып. 4. - С. 620-623.

116. Поплавский В. С., Титова И. Е., Островский В. А., Колдобский Г. И. Тетразолы. XXVII. Кинетика реакции триэтиламмониевых солей 5-арилтетразолов с метилвинилкетонем // Журн. орг. химии. - 1989. - Т. 25. - Вып. 10. - С. 2182-2186.

117. Корень А. О., Гапоник П. Н. Селективное $N_{(2)}$ алкилирование спиртами тетразола и 5-замещенных тетразолов // Химия гетеропикл. соед.. - 1990. – № 12.- С. 1643-1647.

118. Широбоков И. Ю., Островский В. А., Колдобский Г. И. Тетразолы. VI. Влияние природы катиона на кинетику и соотношение продуктов реакции алкилирования солей 5-фенилтетразола диметилсульфатом в ацетонитриле // Журн. орг. химии. - 1980. - Т. 16. - Вып. 4. - С. 788-792.

119. Титова И. Е., Поплавский В. С., Островский В. А., Ерусалимский Г. Б., Терещенко Г. Ф., Колдобский Г. И. Тетразолы. XXII. Кинетика реакции триэтиламмониевой соли 5-фенилтетразола с метилвинилкетонем // Журн. орг. химии. - 1987. - Т. 23. - вып. 5. - С. 1082-1085.

120. Широбоков И. Ю., Островский В. А., Колдобский Г. И. Тетразолы. IV. Кинетика реакции алкилирования калиевой соли 5-фенилтетразола диметилсульфатом в ацетонитриле // Журн. орг. химии. - 1979. - Т. 15. - Вып. 4. - С. 839-844.

121. Агаркова Л. Н., Островский В. А., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. Б. Тетразолы. XII. Влияние специфической сольватации на скорость и селективность алкилирования солей 5-фенилтетразола диметилсульфатом // Журн. орг. химии. - 1982. - Т. 18. - Вып. 5. - С. 1043-1047.

122. T.Henry R. A., Finnegan W. G., N-Viniltetrazoles // J. Org. Chem. – 1959. - Vol. 24. - P. 1565-1570.

123. Scott F. L., Tobin J. C. Preparation and Spectra of Aminotetrazoles Ben-zylated in the Nucleus or in the Side-chain // J. Chem. Soc., (C). - 1971. - № 4 - P. 703-713.

124. Raap R., Howard J. Tetrazolylicetic acids // Can. J. Chem. - 1969. - Vol. 47. - P. 813-817.

125. Einberg F. Alkylation of 5-Substituted Tetrazoles with α -Chlorocarbonyl Compounds // J. Org. Chem. - 1970. - Vol. 35. - № 11 - P. 3978-3984.

126. Hattori K., Lieber F., Horwitz J. P. The Methylation of 5-Hydroxytetrazole // J. Am. Chem. Soc. - 1956. - Vol. 78. - № 2 - P. 411-415.

127. Spear R. J. Positional Selectivity of the Methylation of 5-Substituted Tetrazole Anions // J. Chem. Austral. - 1984. - Vol. 37. - № 12 - P. 2453-2454.

128. Henry A. R., Finnegan W. G. Mono-alkylation of Sodium 5-Aminotetrazole in Aqueous Medium // J. Am. Chem. Soc. - 1954. - Vol. 76. - № 3 - P. 923-926.

129. Butler R. N. Tetrazoles // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. - 1984. - Vol. 5. - P. 815-817.

130. Островский В. А., Поплавский В. С., Колдобский Г. И. Теоретические основы гибкой производственной системы "Тетразолы" // Перспективные направления химии и химической технологии / под ред. А. С. Дудырева. - Л.: Химия, 1991. - С. 103-112.

131. Begtrup M., Larsen P. Alkylation, Acylation and Silylation of Azoles // Acta Chem. Scand. - 1990. - Vol. 44. - P. 1050-1057.

132. Райхардт Х. Растворители в органической химии - Л.: Химия, 1973. - 152 с.

133. Scott F. L., Butler R. N. Proton Magnetic Resonance Spectra of Methylated 5-Aminotetrazole Derivatives // J. Chem. Soc. (B). - 1967. - P. 919-920.

134. Бармин М. И., Громова С. А., Касатикова Е. Л. и др. Амино-иминная таутомерия 5-аминотетразола в среде органических растворителей // Журн. орг. химии. - 1992. - Т. 28. - Вып. 8. - С. 1767-1768.

135. Бармин М.И., Кириченко В.В., Караулова И.Б. и др. // Исследование амино-иминной таутомерии 5-аминотетразола в растворе N,N-диметилацетамида методами ИК- и ПМР-спектроскопии // Деп. в ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы. - 1985 - № 64 хп - д 85.

136. Murphy D. B., Picard J. P. A Study of Tautomerism in the 5-Aminotetrazoles // J. Org. Chem. - 1954. - Vol. 19. - P. 1807-1814.

137. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Eamonn F. K., Stewart J. P. AMI: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model // J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - Vol. 107. - № 13. - P. 3902-3909.

138. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. - М.: Мир, 1986. - 364 с.

139. Белл Р. Протон в химии. - М.: Мир, 1977. - С. 81-83.

140. Bryden J. H. The Crystal Structure of the Hydrazine Salt of 5-Amino-tetrazole // Acta Cryst - 1958. - Vol. 11. - P. 31-37.
141. Paoloni L., La Manna G., Gamilletti F. Molecular and Electronic Structure of the Salt of Guanidine with 5-Amino-Tetrazole // J. Mol. Struct. - 1974. - Vol. 20. - № 1. - P. 135-139.
142. Гарновский Д. А., Гарновский А. Д., Садименко А. П., Сигейкин С.Г. Аминоазолы и аминокзины в координационной химии // Коорд. химия. -1994. -Т.20. - № 2. - С. 83-100.
143. Уильямс Д. Металлы жизни. - М.: Мир, 1975. - 220 с.
144. Синдицкий В.П., Рогельзанг А.Е. Энергетические материалы на основе координационных соединений. // ЖРХО. - 1994. - Т. 38. - С. 74-80.
145. Лавренева Л. Г., Ларионов С. В., Гранкина З. А. Комплексы металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом // Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1979. - Вып. 5. - С. 88-92.
146. Мартыненко Л. И. Направленный синтез координационных соединений с заданными свойствами // Тез. XVIII Чугаевского совещания. - Коорд. химия. -1996. - Т. 22. - № 5. - С. 341-342.
147. Кукаленко С. С., Бавыкин Б. А., Шестакова С. И., Омельченко А. М. Металлоорганические комплексы азолов и их биологическая активность // Усп. химии. - 1985. - Т. 54. - Вып. 7. - С. 1152-1174.
148. Jnove M., Kubo M. Magnetic interaction in metal complexes with bridging Nitrogen-Heterocyclic ligands // Coordination Chem. Rev. - 1976. - Vol. 21. - P. 11-27.
149. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богдасhev Л. Н. Успехи координационной химии азолов (Обзор) // Усп. химии. - 1973. - Т. 42. - Вып. 2. - С. 177-215.
150. Богдасhev Н. Н., Гарновский А. Д. Новый электрохимический способ синтеза N и O-металлзамещенных азольного ряда // Журн. общ. химии. - 1976. - Т. 46. - Вып. 3. - С. 675-681.
151. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Аркелян Н. М., Васильев Ю. Б. Изучение процесса электрохимического синтеза металлокомплексов 1,2,4-триазола в водной среде // Арм. хим. журнал. - 1984. - Т. 37. - Вып. 6. - С. 349-352.
152. Ширококов И. Ю., Чекушина Н. В., Остаповкович А. М., Степанов Р.С. Комплексные соединения на основе аминокпроизводных 1,2,4-триазола // Тез. XVI всесоюзного совещания по химии комплексных соединений, ч. II. - Красноярск, 1987. - С. 1252.
153. Лавренева Л. Г., Ларионов С. В., Шкдяев А. А. Комплексные соединения металлов с некоторыми азотосодержащими лигандами // Тез. XIII Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений. - М., 1978. - С. 232.

154. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. ИК-спектры в области частот валентных колебаний связи метапл-лиганд комплексов с 3,5-диметилпиразолом и 1,2,4-триазолом // Журн. неорг. химии. - 1984. - Т. 29. - Вып. 6. - С. 1476-1480.

155. Лавренова Л. Г., Икорский В. Н., Варник В. А., Оглезнева И. М., Ларионов С. В. Высокотемпературный спиновый переход в координационных соединениях железа (II) с триазолами // Коорд. химия. - 1986. - Т. 12. - Вып. 2. - С. 207-215.

156. Синдицкий В. П., Сокол В. П., Фогельзанг А. Е. и др. Строение координационных соединений металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом в качестве монодентатного лиганда // Журн. неорг. химии - 1987. - Т. 32. - Вып. 11. - С. 2726-2729.

157. Леонова Т. Г., Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. и др. Комплексы металлов с 3-амино- 1,2,4-триазолом // Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - Вып. 1. - С. 820-827.

158. Леонова Т. Г., Ларионов С. В., Шелудякова Л. А., Икорский В. Н. Координационные соединения нитратов металлов с 3,5-диамино- 1,2,4-триазолом //Изв. сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - Т. 17. - Вып. 6. - С. 66-70.

159. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Икорский В. Н., Шелудякова Л. А. Координационные соединения переходных металлов с 3,4,5-триамино-1,2,4-триазолом // Журн. неорг. химии. -1987. - Т. 32. - Вып. 8. - С. 1925-1930.

160. Ахрименко З. М., Панюшкин В. Т., Ахрименко Н. В., Атаманчук Т.А. Исследование некоторых редкоземельных элементов с 1,2,3-бензотриазолом и 3-амино-1,2,4-триазолом //Коорд. химия. - 1994. -Т. 20. - № 1. - С. 76-78.

161. Грап С. Р., Кузьмина Л. Г., Порай-Кошиц М. А. И др. Синтез и строение трехъядерного нелинейного комплекса палладия (II) с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом $[Pd_3(C_2H_5N_3)_4Br_2]H_2O$ // Коорд. химия. - 1993. - Т. 19. - № 7. -С. 566-569.

162. Haasnoot J. G., Groenveld W. L. Complexes of 1,2,4-Triazoles. VII. Preparation and vibrational spectra of 4,4'-Bi-1,2,4-triazol and some of its complexes with Transition metal (II) Thiocyanates // Zeit Naturfbrch. (B). - 1979. - V. 34. - P. 1500-1506.

163. Haasnoot J. G., Groenveld W. L. Complexes of 1,2,4-Triazoles // Zeit. Naturfbrch. (B). - 1977. - V. 32. - P. 53-57.

164. Engelfriet D. W., Verschoor G. C., Vermin W. J. 1,2,4-Triazole Complexes. VI. The Crystal Structure of Tris- -(4-methyl-1,2,4-triazole- N^1, N^2)-bis-/4-methyl-1,2,4-triazole- N^1)-bis-(thiocyanato-N) manganese (II)/, $Mn_2(C_3H_5N_3)_5(NCS)_4$ // Acta Crystallograph. - 1979. - Vol. 35. - № 12. - P. 2927-2931.

165. Бармин М. И., Громова С. А., Лебединцева О. В. и др. Новые производные азолов в качестве фунгицидов // Журн. прикл. химии. - 1995. - Т. 68. - Вып. 8. - С. 1333-1338.
166. Pat. 2744116 USA, НКИ 260-308. Bis-(aminotriazolyl)-hydrocarbons / R. N. Shreve, R. K. Charlesworth. - Заявлено 4.12.53; Оpubл. 01.05.56. // С.А. - 1957. - Vol. 51. - P. 489.
167. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1963. - С. 452.
168. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. - М.: Химия, 1986. - 178 с.
169. Selassie C. D., Judson C., Chan K., Jien E. The Mass Spectra of Some Derivatives of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole // Org. Mass. Spectr. - 1981. - Vol. 16. - № 8. - P. 374-375.
170. Vos G., Haasnoot J. G., Croenveld W. L. Complexes of 1,2,4-Triazoles. XVI. Binuclear Complexes of Transition Metal (II) thiocyanates with 4-Entyl-1,2,4-triazole // Zeit. Naturforsch. - 1981. - V. 36 B. - P. 802-808.
171. Тахистов В. В. Практическая масс-спектрокопия органических соединений, - Л.: ЛГУ, 1977. - 265 с.
172. Sharma S., Chowdnary V., Parihar M. et al. Magnetic and Spectral Characteristics of Chelates of 3-memyl-4-benzyli-deneimino-5-mercapto-1,2,4-triazole with Cr (III), Fe (III), Co (III), Ru (III) and Ir (III) // Indian J. Chem. (A) - 1989. - Vol. 28. - № 3. - P. 809-811.
173. Sengupta S. K., Sahni S. K., Kapoor R. N. Complexes of Cr (III), Mn(III), Fe(III) and Co(III) with Triazolinethiones // Indian J. Chem. (A) - 1980. - Vol. 19. - № 2. - P. 703.
174. Синдицкий В. П., Сокол В. А., Фопшьзанг А. Е. и др. Колебательные спектры и строение координационных соединений металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом в качестве бидентатного лиганда // Журн. неорг. химии. - 1987. - Т. 32. - Вып. 8. - С. 1950-1955.
175. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрокопии в органической химии, - М.: МГУ, 1979. - 240 с.
176. Боровик-Романов А. С. Лекции по низкотемпературному магнетизму. - Новосибирск: НГУ. - 1976. - 50 с.
177. Домрачева Н. Е., Лучкина С. А., Овчинников И. В. ЭПР низкоспиновых спин-равновесных комплексов железа (III) в жидкокристаллической матрице // Коорд. химия. - 1995. - Т. 21. - № 1. - С. 26-32.
178. Исследование природы спинового перехода $A_1 \leftrightarrow T_2$ в комплексах железа (II) с 1,2,4-триазилами / Л. Г. Лавренива, В. Н. Икорский, В.А. Варнике и др. // Коорд. химия. - 1996. - Т. 22. - № 5. - С. 357-358.

179. Исследование реакций комплексообразования борорганических соединений. XXIII. Комплексообразование триарилборанов с 4-амино-1,2,4-триазолом / Г. А. Южакова, М. И. Белонович, М. Н. Рыбакова и др. // Журн. общ. химии. -1983. - Т. 53. - № 10. - С. 2332-2334.

180. Эннан А. А., Дзержко Е. К. Аддукты тетрафторида кремния с амино-производными азолов // Журн. неорг. химии. - 1980. - Т. 25. - № 7. - С. 1815-1820.

181. Гинзбург В. В., Глебов А. Н. Комплексы меди (II) с 3-амино-1,2,4-триазолом // Коорд. химия. -1993. - Т. 38. - № 5. - С. 866-870.

182. Lenarcik B., Kurdzic K., Cabriszewski M. Complexing Behaviour of 1,2,4-triazole, 3-amino- 1,2,4-triazole and 4-amino- 1,2,4-triazole. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1980. -Vol. 42. - № 4. - P. 587-592.

183. Vos G. Iron (III) Complexes of N-donor Ligands. Part II. The Reaction of $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]$ with 1,2,4-Triazole, 4-Allyl-1,2,4-Triazole and 4,4'-Bipyridyl // Inorg. Chim. Acta. - 1985. - Vol. 99. - № 1. - P. 117-120.

184. Комплексы переходных металлов с 1,5-диаминотетразолом / Л. Г. Лавренова, В. П. Каравай, С. В. Ларионов и др. // Журн. неорг. химии. - 1988. - Т. 33. - Вып. 10. - С. 2583-2586.

185. Duff E., Hughes M. N. Oxazole Complexes. Part I. N-Bonded Complexes of Benzoxazole with CuI_2X_2 // J. Chem. Soc. (A). - 1968. - № 8. - P. 2144-2146.

186. Park C., Almlof I. Van-der-Vaals correction //1. Chem. Phys. - 1991. - Vol. 95. - № 3. - P. 1829-1833.

187. Benelli C., Bunting R. K., Gatteschi D., Zanchini C. Magnetic Coupling and EPR Spectra of catena-Bis(μ -perchlorato)-[bis(μ -imidazolato)bis-(perchlorato)octakis(imidazole)tri-copper (II) // Inorg. Chem. - 1984. - Vol. 23. - P. 3074-3076.

188. Лебедев Я. С. Расчет спектров электронного парамагнитного резонанса на электронно-вычислительной машине. II. Асимметричные линии // Журн. структ. химии. - 1963. - Т. 4. - № 1. - С. 25-27.

189. Акбаров А.Б., Харитонов Ю.Л.// Докл. АН СССР. -1990. - Т. 310. - № 1. - С.103-111.

190. Акбаров А.Б., Харитонов Ю.Я., Исламов М.Н. Бионеорганические аспекты особенностей взаимосвязи типа состав - строение — специфическая активность биок комплексов // Коорд. химия. -1993. - Т. 38. - № 2. - С. 312-326.

191. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. -М.: Химия, 1979. - 264 с.

192. Birkofer L. Uber Diacylderivate primarer heterocyclischer Amine // Chem. Ber. -1943. - Bd. 76. - № 8. - S. 769-773.

193. Курицин Л. В., Соколов Л. Б. Относительная реакционно-способность функциональных групп ароматических дигалогенангидридов в реакции с ароматическими аминами // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1972. - Т. 14. - № 10. - С. 2028-2032.
194. Van den Bos B. G. Investigations on pesticidal phosphorus compounds. II. On the structure of phosphorus compounds derived from 3-amino-1,2,4-triazole // Rec. trav. chim. - 1960. - Vol. 79. - P. 836-842.
195. Atkinson M. R., Polya J. B. Triazoles. Part III. Mono- and-dimethyl(phenyl)-1,2,4-triazoles // J. Chem.Soc. - 1954. - P. 3319-3324.
196. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминогуанидинов и их превращения. VI. Производные аминотриазолов и иминотриазолов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. - 1962. - № 2. - С. 263-269.
197. Duffin G. F., Kendall J. D., Waddington H. R. J. Structure of Triazole Quaternary Salts // Chem. a. Jnd. (London). - 1954. - № 47. - P. 1458-1459.
198. Коршак В. В. В кн.: Термостойкие полимеры. - М.: Химия, 1969. - С. 283-286.
199. Политриазолы. В кн.: Энциклопедия полимеров. - М.: Сов. энциклопедия, 1977.-С. 51-53.
200. Coburn M. D., Loughran E. D., Smith L. C. The acetylation of 3-amino-1,2,4-triazole // J. Heterocycl. Chem. - 1970. - Vol. 7. - P. 1149-1150.
201. Рейнольдс Р. В сб.: Волокна из синтетических полимеров. - М: Изд-во ил. лит., 1957. - С. 176-179.
202. Коршак В.В. Политриазолы. В кн.: Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - С. 695-698.
203. Школина М. А. Синтез и исследование поли-4-амино-1,2,4-триазолов: Дис канд. хим. наук. - М., 1959. - 112 с .
204. Изыннеев А. А., Тепляков М. М., Самсонова В. Г., Максимов А. Д. Полиазолы // Успехи химии. - 1967. - Т. 36. - № 12. - С. 2122-2132.
205. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. В кн: Поли-1,2,4-триазолы. - Киев: Наукова думка. - 1976. - С. 132-137.
206. Шаталов Г. В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. - 176 с.
207. Stoicescu-Crivat L., Bruma M. Poly-1,3,4-oxadi-azoles. III. La Polycondensation du 5-ammonotetraede avec les dichlorures d'acides. // Rev. Roum. Chimia. - 1967. - Vol. 12. - P. 1245-1249.
208. Пат. 2252555 (США): Polymeric Material / W.H.Carothers. Заявл. 04.04.39; Оpubл. 12.08.41. // С.А. - 1941. - V.5. - h. 1101.

209. Macura K., Lieser Th. Kunstliche organische Hochpolymere. IV. Neue lineare Hochpolymere mit Superpolyamid-Eigenschaften // Ann. Chem. - 1949. - Bd. 564. - № 1. - S. 64-73.
210. Somers J. A. Syntetic fibres // Brit Rayon Silk J. - 1950. - Vol. 27. - № 314. - P. 46-47.
211. Fisher J. W., Wheatley E. W., Bates H. Polyaminotriazoles as fibre-forming materials // J. Appl. Chem. - 1954. - № 4. - P. 212-219.
212. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л. Синтез ароматических поли-1,2,4-триазолов // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1968. - С. 2663.
213. Saga M, Shono T. Polycondensation of oxalamidrazone with dicarboxylic acid chlorides // J. Polym. Sci. (B). - 1966. - Vol. 4. - № 11. - P. 869-873.
214. Дьяченко А. В., Коршак В. В., Кронгауз Е. С. Синтез ароматических поли-1,2,4-(4-фенил)триазолов // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1967. - Т. 9. - № 10. - С. 2231-2235.
215. Шопов Ив. Нови термоустойчиви полимери // Химия и индустрия (НРБ). - 1970. - Т. 42. - № 3. - С. 137-140.
216. Коршак В. В., Русанов А. Л. Некоторые тенденции развития химии полигетероариленов. Обзор // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1984. - Т. 26. - № 1. - С. 1-15.
217. Hopff H., Lippay M. Uber die Darstellung und Polymerisation von N-Vinyl-1,2,4-triazol und N-Vinyl-benztriazol // Makromol. Chem. - 1963. - Bd. 66. - № 1.- S. 157-167.
218. Пат. 53-18026 Япония, МКИ С07Д 249/08. Способ получения N-винил-1,2,4-триазолов / Сакаи кагаку когё К.К. Заявлено 21.05.73; Оpubл. 13.06.78; №2-451 НКИ 16Е 391.3 // Изобр. в СССР и за рубеж. - 1979. - № 1.- Вып. 55.- С. 216.
219. Bauer H.Y., haptmann M., Wermann K. Synthese und Polymerisation von Acryl- und Methacrylsflurederivaten des 3-Amino-1,2,4-triazols // Makromol. Chem. - 1982. - Bd. 183. - № 12. - S. 2971-2976.
220. А. С. 647310 СССР. Способ получения водорастворимых полимеров 1-винил-1,2,4-триазола / Л. А. Татарова и др. // Бюлл. изобр. - 1979. - № 6. - С. 85.
221. А. С. 823386 СССР. Сетчатый поли-1-винил-1,2,4-триазол в качестве исходного сырья для гидрофильного геля с повышенной стойкостью к гидролизу / Л. А. Татарова и др. // Бюлл. изобр. - 1981. - № 15. - С. 93.
222. Сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с метилметакрилатом и стиролом / Л. А. Татарова, И. С. Морозова, Т. Г. Ермакова и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1983. - Т. 25. - № 1. - С. 14-17.

223. Frazer A. H., Wallenberger F. T. Alifatic Polihydrazides: A New Low Temperature Solution Polymerisation // J. Polym. Sci. (A). - 1964. - Vol. 2. - № 3. - P. 1137-1145.
224. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Синтез высокомолекулярных политерефталамидов поликонденсацией в амидно-солевых системах // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1970. - Т. 12. - № 10. - С. 2185-2198.
225. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. - М.: Наука, 1968. - 444 с.
226. Соколов Л. Б., Кудим Т. В. Получение высокомолекулярных ароматических полиамидов межфазной поликонденсацией в кислых средах // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1960. - Т. 2. - № 5. - С. 698-703.
227. Федотова О. Я., Закощиков С. А., Лосев И. П., Находнова Т. Р. Синтез и исследование полиамидов из дихлорангидрида глутаровой кислоты и ароматических диаминов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 1966. - № 5. - С. 764-767.
228. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашов В. В., Алыбина А. Ю. О некоторых особенностях неравновесной поликонденсации // Докл. АН СССР. - 1959. - Т. 126. - № 6. - С. 1270-1273.
229. Федотова О. Я., Нестерова Е. И., Коршак В. В. Изучение некоторых свойств структурированных полиамидов // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1973. - Т. 15. - № 3. - С. 194-196.
230. Федотова О. Я., Закощиков С. А., Лосев И. П. О некоторых свойствах ароматических и арилалифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе двух фаз. IV. // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1963. - Т. 5. - № 11. - С. 1671-1674.
231. Соколов Л. Б., Турецкий Л. В. Влияние растворяющей способности органической фазы при межфазном получении полиамидов // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1960. - Т. 2. - № 5. - С. 710-715.
232. Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. К химии низкотемпературной поликонденсации дихлорангидридов кислот с диаминами в амидных растворителях // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1972. - Т. 14. - № 8. - С. 1822-1832.
233. О некоторых свойствах ароматических и алифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе двух фаз. II. / О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1961. - Т. 3. - № 10. - С. 1524-1527.
234. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Лукьяненко И. Г. Синтез ароматических полиамидов в растворе с использованием солей металлов I группы // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1969. - Т. 11. - № 2. - С. 129-132.

235. Турецкий Л. В., Соколов Л. Б. О влиянии поверхностного натяжения на границе раздела жидкостей при межфазном получении полиамидов // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1961. - Т. 3. - № 10. - С. 1449-1455.

236. Федотова О. Я., Штильман М. И., Колесников Г. С. О некоторых свойствах ароматических арилатифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе двух фаз. Полиамиды на основе N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и алифатических дикарбоновых кислот // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1968. - Т. 10. - № 2. - С. 278.

237. Eareckson M. Interfacial Polycondensation. X. Polyphenyl esters // J. Polym. Sci. - 1959. - Vol. 40. - № 137. - P. 399-406.

238. Федотова О. Я., Лосев И. П., Козырева Н. М. О некоторых свойствах ароматических и арилатифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе раздела двух фаз. IV. // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1963. - Т. 5. - № 3. - С. 363-367.

239. Соколов Л. Б., Астахова А. С. Поликонденсация на границе раздела жидкость-газ. III. О газофазном синтезе полиоксамидов в органических средах // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1963. - Т. 5. - № 2. - С. 176-181.

240. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Серова К. Л. Из области гетероциклических полиамидов. XXVIII. О значении акцепторов соляной кислоты в процессе получения полиамидов межфазной поликонденсацией // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1961. - Т. 3. - № 2. - С. 205-207.

241. Соколов Л. Б., Тугова Л. И. Поликонденсация на границе раздела жидкость-газ. II, Закономерности газофазного синтеза ароматических полиоксамидов // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1962. - Т. 4. - № 12. - С. 1817-1821.

242. А. И. Шемякин, М. И. Бармин, И. Б. Караулова и др. Синтез оксамидов 1,2,4-триазола методом межфазной поликонденсации. Ленингр. ин-т текстил. и легк. пром-сти. - Л., 1988. - 16 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 15.07.86, № 895-ХН-86.

243. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. - М.: Химия, 1966. - 331 с.

244. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. // Синтетические гетероцепные полиамиды. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 524 с.

245. Staab H. A., Seel G. Transacyliemngen. V. Uber N-Acylderivate des 3-ami-no-1,2,4-triazols // Chem. Ber. - 1959. - Bd. 92. - S. 1302-1306.

246. Selassie C. D., Lien E. J., Khwaja T. A. Syntesis and Evaluation of Guana-zole Prodrags as Antineoplastic Agents // J. Pharm. Sci. - 1981. - Vol. 70. - № 11. - P. 1281-1283.

247. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминугуанидинов и их превращения. Ш. Ацильные и азометиновые производные аминотриазолов // Журн. орг. химии. - 1962. - Т. 32. - № 2. - С. 460-464.
248. Staab H. A. Synthesen mit heterocyclischen Amiden (Azoliden) // Angew. Chem. - 1962. - Bd. 74. - № 12. - S. 407-423.
249. А. И. Шемякин, М. И. Бармин, И. Б. Караулова и др. Синтез олигоамидов 1,2,4-триазола методом межфазной поликонденсации. // Ленингр. ин-т текстил. и легк. пром-сти. - Л, 1986. - 10 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 02.06.86, № 719-ХП-86.
250. Кособуцкий В. А. Электронное строение и некоторые физико-химические свойства ароматических полиамидов и полигетероариленов: Дис. канд. хим. наук. – Владимир. - 1972. - 175 с.
251. Шейнкер В. Н., Миняев Р. М., Минкин В. И., Лифинцева Т. В. Исследование строения и свойств гетероциклических соединений и их комплексов. XI. Теоретическое изучение цис-транс-изомерии и барьеров внутреннего вращения в карбонильных производных азолов // Журн. орг. химии. - 1977. - Т. 13. - № 11. - С. 2416-2421.
252. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминугуанидинов и их превращения. VIII. Инфракрасные спектры и строение аминотриазолов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. - 1962. - № 3. - С. 401-409.
253. Мельников В. В., Столпакова В. В., Певзнер М. С., Гидаспов Б. В. Колебательные спектры и строение 1,2,4-триазолов. II. Интерпретация колебательных спектров производных 3-нитро- и 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола // Химия гетероцикл.соед. - 1973. - № 5. - С. 707-712.
254. Чипен Г. И., Эйдус Я. А., Бобович Я. С., Гринштейн В. Я. Строение N-ацилпроизводных 3-фенил-5-амино-1,2,4-триазола // Журн. структурн. химии. - 1965. - Т. 6. - № 1. - С. 53-57.
255. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Производные аминугуанидинов и их превращения. XI. Аминопроизводные 1-метил-5-амино-1,2,4-триазолов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. - 1962. - № 4. - С. 503-511.
256. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. - М.: Наука, 1977. - 301 с.
257. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия. - 1981. – 320 с.
258. Fleet M. St. C. The Characteristic Infrared Frequencies of the Carboxylic Acid Group // J. Chem. Soc. - 1952. - P. 962-967.

259. Бармин М. И., Шемякин А. И., Караулова И. Б., Мельников В. В. Ацилирование 5-аминотетразола в среде N,N-диметилацетамида // Химия гетероцикл. соед. - 1985. - № 12. - С. 1690-1691.

260. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения, молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М.: Изд-во АН СССР. - 1963. - 335 с.

261. Фунгитоксичность новых азолов / О. В. Лебединцева, С. Л. Тютерев, М. И. Бармин и др. // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. - М., 1989. - С. 278.

262. Тютерев С.Л. Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Л.: ВИЗР.-1991. - С. 3-5.

263. Тютерев С.Л. Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Л.: ВИЗР. -1991. - С. 12-22. 264. Здрожевская С.Д., Нечипоренко Н.И. Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Л.: ВИЗР. - 1991. - С. 73-81.

265. Wittenberger S.J. Recent Developments in Tetrazole Chemistry. A Review// Organic Preparations and Procedures Int. - 1994. - Vol. 26 - P. 499-531

266. Пат. 3865570 США, МКИ⁴ А01 п 5/100. А01 п 9/22. Plant growth stunting process/ George E.F., Riddell W.D. - Заявл. 13.02.73; Оpubл. 11.02.75. // РЖ Хим. - 1976. - 10484 П.

267. Пат. 1381840 Англия. Novel tetrazole derivatives having plant grown regulation properties/ George E.F., Riddell W.D. - Заявл. 28.02.73; Оpubл. 29.01.75. // РЖ Хим. - 1975. - 230438 П.

268. Мельников Н.Н. Мировое потребление пестицидов// Защита растений. - 1991. - № 7.- С. 24-27.

269. Мельников Н.Н. Современное состояние исследований в области фунгицидов// Агрохимия. - 1991. - № 7. - С. 139-141.

270. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. - М.: Химия, 1974. - С. 659-661.

271. Пат. 4482564 (США). Triazolyl-substituted propane derivatives/ Wright J.J., Cooper A.B. - Заявл. 03.06.83; Оpubл. 13.11.84.

272. Пат. 4486218 (США). 1-Vinyltriazol compounds and plant growth and fungicidal compositions/ Reiser W., Draber W., Buchel K. H., Lurssen K., Fronberger R, E., Paul V. - Заявл. 20.08.81; опубл. 04.12.84.

273. Пат. 4623654 (США). Fungicidal triazole ethanol compounds/ Maidenhead K.P.P., Rathmell W. G., Wokingham P. A. V. -Заявл. 12.10.84; опубл. 17.11.86.

274. Пат. 4634466 (США). Triazoles and use as funficides and plant growth regulators/ Noon R. A., Crowley P. J., Worthington D.M. - Заявл. 31.05.83; опубл. 06.01.87.

275. Замещенные 1,2,4-триазолы. Системные фунгициды// Пер. с англ, под ред. Н.Н. Мельникова. - М.: Мир. - 1975. - С. 41-46.
276. Singh H., Jadaw L. D. S., Shukla K. N., Dwivedi R. Synthesis and fungi-toxicity of some new thiasole-(2,3-c)-1,2,4-triazole derivatives// Indian J. of Farm. Sci. -1991. - Vol. 53. - № 1. - P. 2-5.
277. Selassie C. D., Lien E. J., Khwaja T. A. Synthesis and Evaluation of Guanazole Prodmgs as Antineoplastic Agents// J. Pharm. Sci. -1981. - Vol. 70. - № 11. - P. 1281.
278. Ainsworth C., Jones R. G. 1,2,4-Triazole Analogs of Histamine// J. Am. Chem. Soc. - 1953. - Vol. 75. - № 20. - P. 4915-4918.
279. Ainsworth C., Jones R. G. 3-Aminoalkyl-1,2,4-Triazoles// J. Am. Chem. Soc. -1954. - Vol. 76. - P. 4915-4918.
280. Thurston J. P., Walker J. 3,5-Diammo-l-Aiyl-1,2,4-Triazoles as Potential Antimalarials// J. Chem. Soc. - 1952. - № 11 - P. 4542.
281. Кныш Е.Г., Гурко Н.В., Савенкова Н.Н. Синтез и биологическая активность N- и S-замещенных производных 1,2,4-триазола// 4-ый съезд фармацевтов Укр. ССР (Запорожье, 23-25 окт. 1984 г.). Тез. докл. - Запорожье, 1984. - С. 145. // РЖХим. - 1985. - № 8Ж296.
282. Patil S.A., Badiger B.M., Kudari S.M., Kulkarni V.H. Syntesis of 5-Mercapto-4-Amino-3-Substituted 1,2,4-Triazoles and their Mono- and Bisulfide Derivatives// J. Indian Chem. Soc. -1984. - Vol. 61. - № 8 - P. 713-714.
283. Словецкий В.И., Брусникина В.М., Хмельницкий Л.И. и др. Об особенностях строения некоторых солей триазольных оснований.// Химия гетероцикл. соед. -1966. - № 3. - С. 448-452.
284. Пат 484920 (ФРГ). МКИ А01 № 9/22. Способ получения аммонийных солей 1,2,4-триазолов // Райссер Ф., Тервил М. - Заявлено 13.05.66; опубл. 31.01.70.
285. Шемякин А.И., Бармин М.И., Касатикова Е.Л., Громова С.А. Соли азолов // Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1991. - № 123-хп-91.
286. АС 204833 (СССР). С07 Д 451 21/00. Средство борьбы с пыльной головней пшеницы и ячменя /И.М.Поляков, Курлина А.И., Попова Л.А., Холодшок М.С. - Заявл. - 11.08.66; опубл. 20.10.67. Б.И. № 22 - с. 45.
287. Бюл. Всесоюз. НИИ защиты растений. 1971. - № 18. - С. 54-59.
288. Химические средства защиты растений/ Под ред. Н.Н. Мельникова. М.: Химия, 1980. - С. 223-225.
289. Лебединцева О. В., Бармин М.И., Мельников В.В. и др.// Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Л.: ВИЗР. - 1991. - С. 87-90.

290. Пат. 3242222, (ФРГ). МКИ⁴ C07 D 249/08. Hydroxya Ikinyl - azolyl De-rivate/Lantzsch R., Ditzgens K., Duche K.H., Reinecke P. Заявл. 5.11.82; опубл. 17.05.84.

291. АС 1001848 (СССР) МКИ³ АО IN 43/64. Фунгицидное средство // Кремер В., Тиммлер Г., Бюхель К.Г. - Заявл. 03.06.77; опубл. 28.02.83.

292. Пат. 4486218 (США). МКИ⁴ A01N 43/64. 1-Винилтриазольные соединения как регуляторы роста растений и фунгицидные композиции/ Reiser W., Draber W., Buchel K.H., Lurssen K., Fronberger R.E., Paul V. - Заявл. 20.08.81; опубл. 04.12.84.

293. Пат. 4482564 (США). МКИ⁴ A01N 43/64. Триазолзамещенные производные пропана/ Wright J.J., Cooper A.B. - Заявл. 03.06.83; опубл. 13.11.84

294. Пат. 4623654 (США). МКИ⁴ A01N 43/65. Фунгицидные триазоланольные соединения/ Maidenhead K.P., Rathmell W.G., Wokingham P.A.W. - Заявл. 12.10.84; опубл. 18.11.86.

295. Пат. 4634466 (США) МКИ⁴ АО IN 43/65. Триазолы и использование их в качестве фунгицидов и регуляторов роста растений/ Noon R.A., Crowley R.G., Worthington D.M. - Заявл. 31.05.83; опубл. 06.01.87.

296. Пат. 3933750. (ФРГ). МКИ⁵ A01N 47/38. Замещенные 4-амино-5-алкил-тио-1,2,4-триазол-3-он/ Muller K H., Kluch J., Koning K., Gassen K.R., Findeisen K., binding M., Lurssen K., Sontel H.J., Sraidt R.R., Bayer A.G.

297. Пат. 4479004 (США). МКИ⁴ АО IN 43/64. 1,2-(4-дифенил)-1,3-диоксолан-2-метил-1Н-триазолы/ Hubel A., Riebl P. - Заявл. 24.09.82; опубл. 23.10.84.

298. Пат. 2145717 (Великобрит.). МКИ⁴ A01N 43/50. Новые азольные соединения/ sugavavan B., Snell B. - Заявл. 28.08.84; опубл. 03.04.85.

299. Пат. 3325313 (ФРГ). МКИ⁵ A01N 43/64. Фунгицидное средство/ Ejbe Y. -L., Regel E., Buhel K., Reinecke P., Brandes W., Hanssler G. - Заявл. 13.07.83; опубл. 31.01.85.

300. Пат. 3327036 (ФРГ). МКИ⁵ A01N 43/64. 3-(1,2,4-триазол-1-ил)-пропен/ Weissmuller J., Kramer W., Buchel K.H., Brandes W., Reinecke P. - Заявл. 27.07.83; опубл. 07.02.85.

301. Пат. 3513714 (ФРГ). МКИ³ C07D 249/08. Бисазолилтиопроизводные/ Kraatz V., Buchel K., Jager G., Reinecke P., Brandes W. - Заявл. 17.04.85; опубл. 23.10.86.

302. Пат. 2719849 (США) МКИ A01N 43/65/ - (1,2,4-Triazolyl-3)-alamne and its salts and the preparation thereof/ Ainsworth C., Jones G. - Заявл. 04.02.54; опубл. 04.10.55.

303. Рекомендации по методике первичной оценки гербицидных и фунгицидных свойств химических веществ.- М.: МСХ СССР. - 1979. - 11с.
304. Яцимирский К.Б. Введение в биоэнергетическую химию . - Киев: Наукова думка, 1976. - С. 8.
305. Butler R.N. In Book: Comprehensive Heterocycle Chemistry /Tetrazoles // Ed. Potts K.T. - 1984. - V.5, - P. 795.
306. Marshall G.R., Humblet C., Opdenbosch N.Van., Labrocki J. Peptides: Synthesis - Structure - Function: Proc. 7th American Peptide Symposium. Rockford. IL. - 1981. - P. 669.
307. Labrocki J., Slomczynska U., Marshall G.R. Peptides: Chemistry, Structure and Biology. - Leiden. - 1990. - P. 195-197.
308. Labrocki J., Smith G.D., Dunbar J.B. et al. Peptides 1988: Proc. of 20th European Peptide Symposium. - Berlin. -1989. - P. 295 - 297.
309. Labrocki J., Dunbar J.B., Marshall K.W., Mihaly V. T., Marshall G.R //J. Org. Chem. - 1992. - V. 57. - P. 202 - 209.
310. Lunn W.H.W., Schoepp, Dorid O. Calligaro, VasilerTR.1., Heinz L. J., Jal-hoff G.R., O' Malley PJ. DL - Tetrazol - 5- ylglicine, a Highly Potent NMDA Agonist : Its Synthesis and NMDA Receptor Efficacy.//J. Med. Chem.- 1992. - V. 35. - P. 4608-4612.
311. Gupta A.K.S., Bhattacharya T., Rastogi A. Synthesis and AChE Activity of 2-[(1-Aryl-1H-tetrazol-5-yl)thio] -N- {[(substituted-phenyl)amino] carbonyl}-acetamides.//Indian J. Chem. (B). - 1985. - V. 24. - P. 578-579.
312. Ainsworth C., Jones R.G., 1,2,4 - Triazole Analogs of Histomine. // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - V. 75. - № 20. - P. 4915.
313. Регель Э. , Бюхел К.-Х., Плампель М. Антимикробиологические средства. Выложенное описание изобретения к неакцептованной заявке № 3044801 (ФРГ). МКИ ³ Ф 61 К 31/41 С 07 D 249/08 . Дата подачи 28. 11. 80. Заявитель: Байер А.Г.
314. Pat. 4374994 (USA). Process for Preparation of 5-Mercaptotetrazolil-1-acetic Acid.// Linn G/M.F., Endo M. Заявл. 5.07.79; опубл. 22.02.83.
315. Адамс Р. Методы культуры клеток для биохимиков. - М: Мир, 1983. - 264 с.
316. Н. Н. Никольский, Ю. Б. Бахтин, Т. Н. Игнатова и др. Биология клетки в культуре / - Л.: Наука. - 1984. - 280 с.
317. Pat. 3295976. (USA). Novel Inhibitors for Use in the Black and White Development of Color Reversol Film // Abbott. J. R., Salinhenen I. F. - 1964.

318. Живич А. В., Мызников Ю. Е., Колдобский Г. И., Островский В.А. Соли тетразолия - новые катализаторы межфазного переноса // Журн. Орг. химии.- 1988. - Т. 58. - № 8. - С. 1906-1914.

319. А.С. 1757747 СССР. Способ селективной флотации апатит-карбонатных руд. // Брагина В.И., Введенский Н.В., Бондарь Л.М., Куликова Л.В., Бармин М.И., Караулова И.Б. -1992. - Б.И. - № 32. - С. 41,42.

320. А.С. 378387. СССР. Вулканизируемая резиновая смесь./ М.М. Донская, Е.Я. Борисова, Н.В. Архипцева и др. // Оpubл. в Б.И. 1973. - № 19 - С. 46.

321. Рязанова Л.М., Гридунов И.Т., Унковский Б.В. О применении нового ускорителя вулканизации для бутадиен-стирольных каучуков// Каучук и резина.- 1975. - № 10. - С. 42.

322. Богословский В.Д., Юхновец Н.И. Вулканизация СКС-30 АРМ-15 в присутствии стеариновокислового 9-этил-3,6-диаминокарбоната// Изв. Томского политехн. ин-та. - 1975.- Т. 250. - С. 135-137.

323. Гридунов И.Т., Татарина Е.Л., Розенталь Ю.Э. и др. Изучение действия производных адамантана в резинах на основе бутадиен-стирольных каучуков// Труды МИТХТ. - 1975. - Т. 5. - Вып. 1. - С. 97-99.

324. А.С. 431178. (СССР). Вулканизируемая резиновая смесь. / Гадяцкий В.Г., Тархов Г.В., Диденко В.Е. и др. – Оpubл. в Б.И. -1974. - № 21. - С. 87.

325. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. - Л. : Химия. - 1978. - С. 25-44.

326. Кучевский В.В., Гридунов И.Т., Донская М.М. и др. О совместном действии замещенных гексагидро-1,3,5-триазинтионов-2 и ди-2-бензтиазилдисульфида./ Изв. ВУЗов. Хим. и хим. техн. - 1976. - Т. 19. - С. 123-125.

327. Догадкин Б.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия. - 1981. - 275 с.

328. Warrach W., Tsou Don. A curative for chlorobutyl rubber 3-methylthiazolidine-thione-2./Elastomerics. - 1984. - V. 116. - № 11. - P. 26-29.

329. Пат. 4434274 (США). Комбинация галоген- и карбоксил-содержащего акрилового сополимера, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола, оксида или соли металла 4А-группы и тетраалилтиурамди-сульфида./Jablonski Dane E. // РЖ Хим. - 1985 - № 7. - С. 7. 7У36П.

330. Комкова А.Д., Орлов Н.Ф., Алексеева А.Г. Низкотемпературная вулканизация изопреновых каучуков // Каучук и резина. - 1974. - Вып. 11. - С. 12-13.
331. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. - Л. : Химия. - 1978. - С. 45-49.
332. Заявка 58-83037 (Япония). Антиоксиданты/ Накамура Иосиро, Мори Кунио// РЖ Хим. - 1985. - № 2. - С. 32. 2У217П.
333. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. - Л.: Химия. - 1978. - С. 75-78.
334. Кучевский В.В. , Гридунов И.Т., Донская М.М. и др. О совместном действии замещенных гексагидро-1,3,5-триазинтионов-2 и ди-2-бензтиазилдисульфида / Изв. ВУЗов. Хим. и хим. техн. - 1976. - Т. 19. - С. 123-125.
335. Догадкин Б.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. – 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия. - 1981. - 275 с.
336. Warrach W., Tsou Don. A curative for chlorobutyl rubber 3-methylthiazolidine-thione-2./Elastomerics. - 1984.- V. 116. - № 11. - P. 26-28.
337. Пат. 4434274 (США). Комбинация галоген- и карбоксилсодержащего акрилового сополимера, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола, оксида или соли металла 4А-группы и тетраалкилтиурамдисульфида./ Jablonski Dane E. // РЖ Хим. - 1985 - № 7. - С. 7. 7У36П.
338. Комкова А.Д., Орлов Н.Ф., Алексеева А.Г. Низкотемпературная вулканизация изопреновых каучуков // Каучук и резина. - 1974. - Вып. 11. - С. 12-13.
339. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. - Л. : Химия. - 1978. - С. 45-47.
340. Заявка 58-83037 (Япония). Антиоксиданты/ Накамура Иосиро, Мори Кунио// РЖ Хим. - 1985. - № 2. - С. 30. 2У217П.
341. Заявка 59-1548. (Япония). Резиновая смесь. / Като Кадзуо // РЖ Хим. - 1985 - № 6. - С. 6. 6У30П.
342. Заявка 3243141. (ФРГ). Ускоритель вулканизации / G. Fisenbrand, P. Preussman, B. Spiegelhalder // РЖ Хим. - 1985. - № 3 - С. 27. 3У202П.
343. А.С. 201675. (СССР). / В.В. Андреев, М.И. Бармин, И.М. Генералов, Р.А. Кузнецов, В.В. Хухарев. - Зарегистрир. в Гос. Реестре 29.03.84.
344. А.С. 210527 (СССР). / В.В. Мельников, Г.А. Александрова, М.И. Бармин, А.И. Шемякин, М.Н. Пульцин. - Зарегистрир. в Гос.Реестре СССР 26.10.84.

345. А.С. 212504 (СССР). / В.В. Мельников, М.И. Бармин, А.И. Шемякин, С.А. Нечаев, А.А. Мельников. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР 26.12.84.

346. А.С. 219766 (СССР). / А.Г. Николаев, В.В. Мельников, М.И. Бармин, С.И. Шидаков. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 27.05.85.

347. А.С. 219767 (СССР). / В.В. Мельников, М.И. Бармин, А.И. Шемякин, А.А. Мельников - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР 27.05.85.

348. А.С. 242215 (СССР). / В.В. Мельников, М.И. Бармин, В.В. Петров. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.09.86.

349. А.С. 265662 (СССР). / М.И. Бармин, В.В. Мельников, А.Х. Шемякин, А.Г. Николаев, В.В. Петров. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.12.87.

350. А.С. 284422 (СССР). / Е.П. Якимов, Н.И. Беляков, М.И. Бармин, Н.И. Алексеев, Н.Х. Бахтигозин. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.10.88.

351. А.С. 284455 (СССР). / Н.И. Алексеев, П.Я. Якимов, М.И. Бармин, А.И. Беляков, И.В. Крауклиш. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.10.88.

352. А.С. 252527 (СССР). / Е.П. Якимов, Н.И. Беляков, М.И. Бармин, Н.И. Алексеев, Н.Х. Бахтигозин. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.04.89.

353. А.С. 252528 (СССР). / Е.П. Якимов, Н.И. Беляков, М.И. Бармин, Н.И. Алексеев, Н.Х. Бахтигозин. - Зарегистрир. в Гос. Реестре СССР. 01.04.89.

354. А.С. 1757747 (СССР). Способ селективной флотации апатит-карбонатных руд. // Брагина В.И., Введенский Н.В., Бондарь Л.М., Куликова Л.В., Бармин М.И., Караулова И.Б. - 1992. - Б.И. - № 32. - С. 41, 42.

355. Николаев А.Г., Шидаков С.И., Бармин М.И., Мельников В.В. // Труды ЛТИ, 1988. - Т. 39. - Вып. 4 - С. 55.

356. Лазуренко Т.П., Мельников В.В., Письменный В.А., Бармин М.И. // Труды ЛТИ, 1988. - Т. 39. - Вып. 4. - С. 37 - 40.

357. Фунгитоксичность новых азолов / О. В. Лебединцева, С. Л. Тютерев, М. И. Бармин и др. // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. - М., 1989. - С. 278.

358. Лебединцева О. В., Бармин М.И., Мельников В.В. и др.// Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Л.: ВИЗР, 1991. - С. 87–90.

359. Войтюк А.А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молкул. // Журн. струк. химии. - 1988. - Т. 29. - № 1. - с. 138-162.

360. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. - М.: Наука. 1981. - 355 с.
361. ГОСТ 14870 - 77. Методы определения содержания воды. Введен с 01.01.78. - М.: Изд-во стандартов - 1977. - 14 с.
362. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975. - 535 с.
363. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений./Под ред. А.Ф.Николаева, - Л.: Химия. - 1972. - 416 с.
364. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. - М.: Высш. Школа. - 1967. - 111 с.
365. Щеглов Ю.В., Тихонов Н.А., Иванченко Ю.Н. и др.Рекомендации по методике первичной оценки гербицидных и фунгицидных свойств химических веществ.- М.: Изд-во Мин. сельск. хозяйства СССР. - 1969. - 31 с.
366. Свойства органических соединений. Справочник/Под ред. А.А.Потехина.- Л.: Химия. - 1980.- 520 с.
367. Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. 3-е изд., исправ., доп.- М.: Химия. - 1973. - 368 с.
368. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. и др. Органикум: Практикум по органической химии. Т.2./Пер. с нем. В.М.Потапова, С.В.Пономарева.- М.: Мир. - 1979. - 444 с.
369. Стэлл Д.Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ./Пер. с англ, под ред. С.В.Горбачева, В.В.Михайлова.- М.: ИЛ.- 1949. - 72 с.

Михаил Иванович Бармин
Владимир Васильевич Мельников

НОВЫЕ АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ И ТЕТРАЗОЛИЛ АЛКАНЫ

Лицензия Серия ЛП № 00285 от 25.10.1999
Оригинал подготовлен авторами

Подписано к печати Формат 60 x 84 1/16
Усл.печ.л. Заказ
Тираж экз.

Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, г. Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26